

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ՆՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԻԳԻԱ

Ա. Բ. Բաբյան (գլխ. խմբագիր), Շ. Ն. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Ն. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Ն. Իսկիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Ն. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Ս. Ն. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Պետիկյան (պրոփ. ընդհանուր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Բախշաշյան Ռ. Լ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Ռ. — Հետերոգեն դոբոն- ների ազդեցությամբ պրոպիլոնալդեհիդի դադաֆոզ օքսիդացման սեռե- ցիայի վրա	209
Գրիգորյան Ս. Կ. — Ջրային միջավայրում հումուլի հեղբուկբոքսիդի հետ օկտիլ- մոթիլների սեռեցիայի կինետիկան Co^{2+} -ի բացակայությամբ և ներ- կայությամբ	213
Սողոմոնյան Ռ. Մ. — Ազոդակառուցաթթվի գինիարիլի շերմային և ֆոսֆոր- թայումով հարուցված օսերուլի պոլիմերման կինետիկան ֆենիլդիէթանոլ- ամինի առկայությամբ	216
Սպիտկոպոսյան Մ. Լ., Սարգսյան Ն. Ս., Շահբազյան Հ. Ն., Մելիքսեբյան Ա. Խ., Կարապետյան Ս. Կ. — Բլոբիդային լուծույթներից կապարի ցինկով և ալյումինով նստեցման կինետիկան	221
Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — CH- և NH- թթւներէ ալկիլումը էլեկտրոֆիլ միացութուններով հիմնային ազնեաների առկայությամբ	226
Մկրյան Գ. Գ., Հակոբյան Ա. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Ջնդեցած միացութուն- ների հեղուկաֆազ հալուցանացման ուսումնասիրութունը, 1. 1,3-Դիբրու- -մ-բուտենի և 1-բրու 3-մեթիլ-3-բուտենի հեղուկաֆազ ըլորացումը	241
Գրիգորյան Լ. Գ., Գեորգյան Լ. Մ., Բաբայան Վ. Հ., Փանոսյան Գ. Ա., Սարգսյան Հ. Բ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնդեցած միացութունների սեռեցիայի ուսումնասիր- ումը LXXXV. Դիմեթիլդիէթիլէթիլդարբինուլի ըլորաբերացումը	247
Չուխաշյան Գ. Ա., Էլբակյան Տ. Ս., Սահրադյան Լ. Ի., Մարոսյան Վ. Ա. — Ջնդե- ցած միացութունների կատալիտիկ փոխարկումները ջրային միջավայ- րում: I. Ni-ի, Pd-ի և Cu-ի ջրում լուծելի իսկատների սինթեզի ու կա- տալիտիկ ազդեցութունը	252
Բաբախանյան Ա. Վ., Խուլապերդյան Գ. Ա., Բաբայան Վ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Դիալկիլամինոհարբոքսի-3-բրու-2-բուտենիլային եթերների սինթեզ	256
Կարապետյան Ջ. Թ., Դանդյան Մ. Տ. — Հետադադարութուններ 4-բուտանոլիդների քիմիայի բնագավառում: II. 3-Ցիանո-2-տեղակալված-4-բուտանոլիդների սինթեզի և որոշ փոխարկումները	258
Հայրապետյան Ա. Կ., Ստյան Հ. Տ., Բաբայան Ա. Հ. — Ալիլիդոցիտուրատների սինթեզ	262
Նրիցյան Մ. Լ., Աղասարյան Ա. Վ. — 1,3-Դիալկիլ-5-(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)- իդոցիտուրատի և վինիլացետատի ազդեցությամբ սուլֆիմերիդացիա	266
Խրիմյան Ա. Գ., Կարապետյան Ա. Վ., Բաղանյան Շ. Հ. — 2-Մեթիլ-5,6-Հեպտա- դիեն-3-ին-2-օլի ամինների հետ փոխազդման մասնակի Մալեր-Շուտերի վերամիջավայրման անսովոր դեպք: Ամինոդիէթիլէթիլդարբինների օսերուլիդ- տիլ սինթեզ	270
Թորոսյան Գ. Հ., Անտոնյան Ս. Բ., Գյուկյան Գ. Ն., Պառակյան Ս. Լ., Մկրտչյան Ա. Տ., Պողոսյան Գ. Մ., Բաբայան Ա. Թ. — Ջրորոգային ամոնիումային ազերը որպես թթվային կոռոզիայի ինհիբիտորներ	273

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<i>Бахчаджян Р. А., Вардакян И. А., Налбандян А. Б.</i> — Влияние гетерогенных факторов на реакцию газофазного окисления пропионового альдегида	209
<i>Григорян С. К.</i> — Кинетика реакции гидропероксида кумола с октилморфолином в отсутствие и в присутствии Co^{2+} в водной среде . . .	213
<i>Согомонян Б. М.</i> — Роль фенилдиэтанолamina при полимеризации стирола, инициированной динитрилом азонизомасляной кислоты и пероксидом бензонла	216
<i>Епископосян М. Л., Саркисян Н. С., Шахбазян О. Н., Карапетян С. К., Меликсетян А. Х.</i> — Кинетика цементации свинца цинком и алюминием из хлоридных растворов	221
<i>Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование CH- и NH- кислот электрофильными соединениями в присутствии основных агентов . .	226
<i>Мкрян Г. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т.</i> — Исследование жидкофазного галогенирования ненасыщенных соединений. I. Жидкофазное хлорирование 1,3-дихлор-2-бутена и 1-хлор-3-метил-2-бутена	241
<i>Григорян Л. Г., Геворгян Л. М., Бабалян В. О., Пакосян Г. А., Саргсян А. Б., Бадялян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXXXV. Хлорфенилирование диметилвинилэтилкарбинола	247
<i>Чухаджян Г. А., Элбакян Т. С., Саградян Л. И., Матосян В. А.</i> — Каталитические превращения непредельных соединений в водной среде. II. Синтез и каталитическая активность водорастворимых хелатов Ni, Pd и Cu	252
<i>Бабаханян А. В., Худавердян Г. А., Бабалян В. О., Бабалян А. Т.</i> — Синтез диалкиламинокарбоксихлор-2-бутениловых эфиров	256
<i>Карапетян З. Т., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области химии 4-бутанолидов. II. Синтез и некоторые превращения 2-замещенных-2-циано-4-бутанолидов	258
<i>Айрапетян А. К., Есаян Г. Т., Бабалян А. А.</i> — Синтез аллилизеоциануратов	262
<i>Ерицян М. Л., Агасарян А. В.</i> — Радиальная сополимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата с винилацетатом . . .	265
<i>Хримян А. П., Карапетян А. В., Бадялян Ш. О.</i> — Необычный случай перегруппировки Майера-Шустера при взаимодействии 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-ола с аминами. Стереоселективный синтез аминокетонилкетон	270
<i>Торосян Г. О., Антосян С. Б., Гекчян Г. Г., Паравян С. Л., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М., Бабалян А. Т.</i> — Четвертичные аммониевые соли в качестве ингибиторов кислотной коррозии	273

CONTENTS

<i>Bakhchajlan R. A., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> —The Effect of Heterogeneous Factors on the Gas Phase Oxidation Reaction of Propionaldehyde	209
<i>Grigorlan S. K.</i> —The Kinetics of the Reaction of Cumene Hydroperoxide with Octyl Morpholine in Aqueous Solution without and in the Presence of Co (II)	213
<i>Sogomonian B. M.</i> —The Influence of Phenyl-diethanolamine on the Decomposition of Azo-bis-isobutyronitrile and Benzoyl Peroxide on Styrene Polymerization	216
<i>Yepiskoposian M. L., Sarkissian N. S., Shakhbazian O. N., Meliksetian A. Ch., Karapetian N. S.</i> —The Kinetics of Lead Precipitation with Zinc and Aluminum from Chloride Solutions	221
<i>Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.</i> —Alkylation of CH- and NH-Acids by Means of Electrophilic Compounds in the Presence of Main Reagents	226
<i>Mkrtchyan G. G., Akopian S. K., Martirosian G. T.</i> —Investigation of Liquid-Phase Halogenation of Unsaturated Compounds. I. Liquid-Phase Chlorination of 1,3-Dichloro-2-butene and 1-Chloro-3-methyl-2-butene	241
<i>Grigorlan L. G., Guevorglan L. M., Babayan V. O., Panossian G. A., Sargsyan A. B., Badanian Sh. O.</i> —Reactions of Unsaturated Compounds. LXXXV. Chloroarylation of Dimethylvinylethynylcarbinol	247
<i>Chukhajlan G. A., Elbakian T. S., Sagradian L. I., Matsolian V. A.</i> —Catalytic Transformations of Unsaturated Compounds in an Aqueous Medium. II. Synthesis and Catalytic Activity of Water-Soluble Chelates Ni, Pd and Cu	252
<i>Babakhanian A. V., Khudaverdian G. A., Babayan V. O., Babayan A. T.</i> —Synthesis of Dialkylaminocarboxy-3-chloro-2-butenyl Esters	256
<i>Karapetian Z. T., Dangian M. T.</i> —Investigations in the Field of 4-Butanolides. II. Synthesis and Some Transformations of 2-Cyano-2-substituted-4-butanolides	258
<i>Ayrapetian A. K., Yessayan G. T., Babayan A. T.</i> —Synthesis of Allylisocyanurates	262
<i>Yeritzian M. L., Agasarian A. V.</i> —Radical Copolymerisation of 1,3-Diallyl-5-(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate with Vinylacetate	265
<i>Khrimian A. N., Karapetian A. V., Badanian Sh. O.</i> —An Unusual Case of Mayer-Schuster Rearrangement in the Interaction of 2-Methyl-5,6-heptadien-3-yn-2-ol with Amines. A Stereospecific Synthesis of Amino-diene Vinyl Ketones	270
<i>Torossian G. O., Antonian C. B., Guekchian G. G., Paravian S. L., Mkrtchian A. T., Pogossian G. M., Babayan A. T.</i> —Quaternary Ammonium Salts as Inhibitors in Acidic Corrosion	273

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИЮ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Р. А. БАХЧАДЖЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XI 1980

Исследовано влияние удельной поверхности реакционного сосуда (S/V) на реакцию низкотемпературного окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту. Показано, что с увеличением S/V возрастает количество израсходованного альдегида и сокращается время пребывания реакционной смеси в реакторе.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Известно, что при низкотемпературном газофазном окислении пропионового альдегида кислородом воздуха основными продуктами являются пропионовая и надпропионовая кислоты [1—3], соотношение количеств которых зависит от условий проведения опытов (размеры и удельная поверхность реакционного сосуда (S/V), обработка стен реактора различными веществами и т. д.) [1, 4]. Имеющиеся немногочисленные данные указывают на возрастание выхода пропионовой кислоты с ростом удельной поверхности.

Целью настоящей работы является исследование влияния удельной поверхности реакционного сосуда на процесс селективного окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту.

Опыты проводились в проточных условиях, при атмосферном давлении в струе воздуха. Методика эксперимента подобна описанной в [3]. Концентрации C_2H_5CHO , CH_3CHO , C_2H_5OH и CO_2 определялись методом газовой хроматографии: C_2H_5CHO , CH_3CHO , C_2H_5OH —на колонке длиной 3 м и диаметром 0,4 см, заполненной полиэтиленгликольадипинатом, на носителе хромосорб W, при 124°, детектор—пламенно-ионизационный; CO_2 —на колонке длиной 3 м и диаметром 0,4 см, заполненной полисорбам-1, детектор—катарометр. Надпропионовая кислота анализировалась йодометрическим титрованием, а пропионовая—титрованием пробы раствором КОН в присутствии индикатора фенолфталена.

В опытах были использованы реакторы из пирексового стекла длиной $l=67$ и 19 см, диаметром $d=3,3$ см. Температура опытов варьировалась в интервале 130—180°, а концентрация исходного альдегида—от 7,8 до 12,5 об. %. Изменение S/V достигалось заполнением реактора насадкой. В качестве насадки служили цилиндрические трубки из пирексового стекла с внешним и внутренним диаметрами $\delta_1=5,5$ и $\delta_2=3,7$ мм, соответственно, длиной от 20 до 3 см, или цилиндрические трубки из молибденового стекла с $\delta_1=3,8$ и $\delta_2=2,4$ мм длиной 1,5 см. Реальные значения S/V трудно было точно оценить, поэтому в данном случае под S/V подразумевается отношение общей площади поверхности реакционного сосуда и насадки к его объему. Реакторы и насадка промывались хромовой смесью, водой, затем они обрабатывались 10% раствором KCl. Выбор соли KCl обусловлен тем, что образующаяся при окислении про-

пропионового альдегида надпропионовая кислота заметно быстрее распадается на этой поверхности, чем на поверхности реактора, обработанной реакцией [3, 5]. Кроме того, в [3] показано, что в этом реакторе при 175° в ряде случаев до 85% израсходованного альдегида переходит в кислоту.

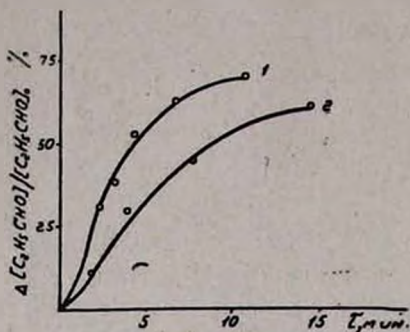


Рис. 1. Кинетические кривые расхода пропионового альдегида в реакционном сосуде с насадкой из пирексового стекла с $S/V = 5,5 \text{ см}^{-1}$ (1) и без насадки с $S/V = 1,2 \text{ см}^{-1}$ (2) при 175° и $[C_2H_5CHO]_0 = 7,8\%$.

Кривые расходования пропионового альдегида в реакторах с насадкой из пирексового стекла и без нее, полученные нами при 175° , приведены на рис. 1. Содержание альдегида в смеси составляет 7,8%. Из сравнения этих кривых рис. 1 видно, что скорость окисления альдегида в реакторе с насадкой возрастает примерно в 2 раза. Анализируемые количества надпропионовой кислоты в указанных реакторах при времени пребывания (отношение свободного объема к скорости потока) смеси в реакционном сосуде $\tau = 7 \text{ мин}$, составляют 0,58 и 15% от израсходованного альдегида, соответственно. Такое резкое падение процентного содержания надпропионовой кислоты с увеличением S/V неудивительно и связано с гетерогенным радикальным распадом надпропионовой кислоты на поверхности, обработанной KCl [5]. Что касается количества пропионовой кислоты, то опытами установлено, что при 175° окисление пропионового альдегида сопровождается заметным образованием вторичных продуктов, что несколько уменьшает максимальный выход пропионовой кислоты. Естественно предположить, что понижение температуры приведет к увеличению селективности процесса. Как оказалось, в условиях настоящих опытов оптимальной температурой окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту является 150° . При этой температуре выход пропионовой кислоты (в реакторе с насадкой из пирексового стекла) в расчете на израсходованный альдегид при $\tau = 6,3 \text{ мин}$ возрастает примерно на 10—12% по сравнению с 175° , составляя $\sim 90\%$.

Более подробно влияние S/V на ход процесса было изучено при 150° и исходной концентрации альдегида в смеси 12,5%. Кривые расходования пропионового альдегида в зависимости от τ представлены на рис. 2. Измерения показали, что с увеличением удельной поверхности скорость расходования альдегида по-прежнему возрастает. Для наглядности на рис. 3 приведена зависимость количества израсходованного альдегида от S/V при фиксированном $\tau = 1,5 \text{ мин}$. Из полученных данных следует, что при увеличении удельной поверхности от 5,5 до $14,5 \text{ см}^{-1}$ количество израсходованного альдегида возрастает в 8 раз,

составляя 70—75% от исходного альдегида. В последнем случае селективность по пропионовой кислоте достигает ~90—95%.

Однако из рис. 3 следует также, что дальнейшее увеличение удельной поверхности не будет заметно влиять на скорость расходования альдегида. Это подтверждается результатами опытов, поставленных в реакторе с $l=19$ и $d=3,3$ см. Насадкой служили цилиндрические трубки с $\delta_1=3,7$ и $\delta_2=2,4$ мм, длиной 1,5 см или кусочки битого молибденового стекла. В этих случаях скорость расходования альдегида увеличилась незначительно.

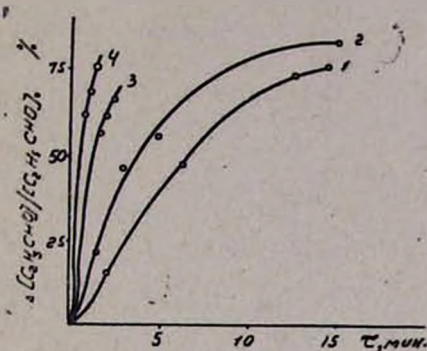


Рис. 2. Кинетические кривые расходования пропионового альдегида в реакционных сосудах из пирексового стекла с $S/V=5,5$ (1), 7 (2), 9,6 (3) и $14,5$ см^{-1} (4) при 150° и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0=12,5\%$.

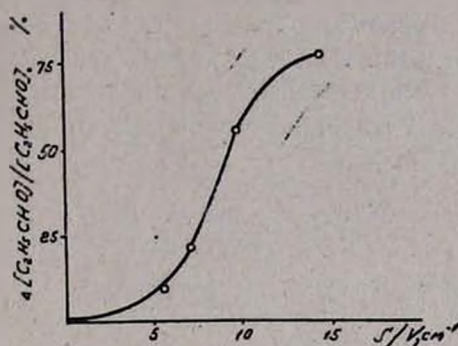


Рис. 3. Кривая зависимости расходования пропионового альдегида от удельной поверхности реакционного сосуда при $\tau=1,5$ мин, 150° и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0=12,5\%$.

Опыты показали, что с увеличением S/V возрастает не только количество израсходованного альдегида, но и селективность по пропионовой кислоте, достигая 90—95%. При этом выход надпропионовой кислоты заметно уменьшается, составляя ~0,24% в реакторе с $S/V=9,6$ см^{-1} при $\tau=2$ мин.

Обращает на себя внимание резкое сокращение времени пребывания реакционной смеси в реакторе, при котором наблюдаются значительные превращения исходного альдегида (70—75%) с 90—95% селективностью по кислоте. К примеру, если в реакторе с $S/V=5,5$ см^{-1} $\tau=15$ мин, то в реакторе с $S/V=14,5$ см^{-1} $\tau=1$ мин (табл.).

Таблица
Экспериментальные данные окисления пропионового альдегида в зависимости от S/V

$S/V, \text{см}^{-1}$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0, \%$	$\tau, \text{мин}$	$\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0}, \%$	$\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}, \%$
5,5	12,5	15	70—75	90—95
7	12,5	7,4	70—75	90—95
9,6	12,5	2	~70	90—95
14,5	12,5	1	~70	90—95

Среди прочих продуктов реакции можно отметить наличие уксусного альдегида (3—4%), этилового спирта (1—2%) и CO_2 (1—1,5% в расчете на израсходованный альдегид).

Отметим, что при жидкофазном окислении пропионового альдегида [6—8] в ряде случаев в присутствии катализаторов пропионата марганца или кобальта также наблюдается 75% превращение альдегида с 90% селективностью по пропионовой кислоте.

Таким образом, исследования показали, что увеличение удельной поверхности реакционного сосуда является эффективным способом воздействия на процесс селективного окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту, приводя к значительному сокращению времени реакции и увеличению выхода пропионовой кислоты.

В заключение авторы приносят благодарность Э. А. Оганесян и Д. Г. Пароникяну за помощь в работе.

ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԳՈՐԾՈՆԵՐԻ ԱԶԴԱՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻՆԻ ԳԱԶԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Բ. Հ. ԲԱԽՉԱԽՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ռեակցիոն անոթի մակերեսի և ծավալի հարաբերության (SV) ազդեցությունը պրոպիոնալդեհիդի գազաֆազ ցածր ճնշմամբ օքսիդացման ռեակցիայի վրա: Ցույց է տրված, որ S/V-ի մեծացումով աճելանում է ելային ալդեհիդի ծախսը և կրճատվում ռեակցիայի ժամանակը:

THE EFFECT OF HETEROGENEOUS FACTORS ON THE GAS PHASE OXIDATION REACTION OF PROPIONALDEHYDE

R. A. BAKHCHAJIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The effect of the surface to volume ratio (S/V) of the reaction vessel in the gas phase oxidation of propionaldehyde has been investigated. It has been shown that an increase in the yield of propionic acid was observed with an increase in the S/V ratio.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Эмануэль, Сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, М., 1950.
2. A. Combe, M. Niclausse, M. Letort, Rev. Inst. France Petrole, 10, 786, 929 (1950).
3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 107 (1977).
4. G. Skirrow, J. E. Griffiths, Oxid. and Comb. Rev., 3, 47 (1968).
5. Г. О. Багдасарян, Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 899 (1976).
6. W. K. Langdon, E. J. Schwoegler, Ind. Eng. Chem., 43, 1011 (1951).
7. Пат. Швейц., 18.1 (1943). Chem. Zbl., 2, 1587 (1943).
8. Пат. Герм., 724722, K1, 120, 7, 9 (1942). Chem. Zbl., 1, 1000 (1943).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА С ОКИЛМОРФОЛИНОМ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ Co^{2+} В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 XII 1980

Изучена кинетика реакций ГПК+октилморфолин (ОМФ) и ГПК+ОМФ+ Co^{2+} в водной среде в интервале 50–80°. Первая из указанных реакций нерадикального, а вторая — радикально-цепного характера. Комплекс $[\text{Co}^{2+} \dots \text{ОМФ}]$ катализирует распад гидропероксида, параллельно протекающий с реакцией ГПК+ОМФ. Скорость расхода ГПК в присутствии Co^{2+} больше, чем в его отсутствие. Скорость реакции ГПК с ОМФ в присутствии Co^{2+} выражается следующим уравнением:

$$W_{\text{сумм}}^0 = K_{\text{некат}} [\text{ОМФ}]_0 \cdot [\text{ГПК}]_0 + K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0^{0.5} [\text{ОМФ}]_0 [\text{ГПК}]_0$$

Температурные зависимости констант скоростей некаталитической и каталитической реакций выражаются уравнениями

$$K_{\text{некат}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$K_{\text{кат}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 2, библиограф. ссылки 3.

Кинетика реакции морфолина (МФ) с гидропероксидом кумола (ГПК) в водных растворах в отсутствие и в присутствии ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} нами изучена ранее [1, 2]. Показано [1], что в интервале 60–80° в присутствии только МФ ГПК расходуется лишь непосредственной реакцией с МФ. Эта реакция второго порядка и нерадикальная. Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением: $k = 4,4 \cdot 10^8 \exp(-16000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. В присутствии ионов Cu^{2+} или Co^{2+} параллельно протекают две реакции [2]: одна между ГПК и МФ, другая между ГПК и комплексом состава 1:1 $[\text{Me}^{2+} \dots \text{МФ}]$, причем общая скорость расходования гидропероксида в присутствии Me^{2+} больше, в то время как скорость расхода МФ как в отсутствие, так и в присутствии Me^{2+} одна и та же. Катализируемая комплексом реакция распада ГПК имеет радикально-цепной характер, однако цепи очень короткие [3]. Температурная зависимость константы скорости реакции, катализируемой аминным комплексом $[\text{Me}^{2+} \dots \text{МФ}]$, выражается уравнениями

$$k_{(\text{Cu}^{2+})} = 4,1 \cdot 10^9 \exp(-19000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$k_{(\text{Co}^{2+})} = 1,0 \cdot 10^{11} \exp(-24000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Интересно было исследовать кинетику реакции ГПК с октилморфолином (ОМФ), содержащим длинную углеводородную цепь в отсутствие и в присутствии Co^{2+} .

а) Кинетика реакции ГПК с ОМФ изучена в интервале 50—80° на воздухе (кислород не действует на скорость расхода гидропероксида). Показано, что между реагирующими компонентами протекает бимолекулярная реакция второго порядка.

$$W_{\text{некат}}^0 = \left(- \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right)_{t=0} = k'_{\text{некат}} (P)_0 \cdot (A)_0 \quad (1)$$

где $W_{\text{некат}}^0$ — начальная скорость непосредственной реакции между ГПК и ОМФ, P и A — начальные концентрации гидропероксида и октилморфолина, $k'_{\text{некат}}$ — константа скорости реакции. При избытке амина кинетическое уравнение становится уравнением первого порядка, где $k_{\text{некат}} = k'_{\text{некат}} \cdot (A)_0$

$$W_{\text{некат}}^0 = \left(- \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right) = k_{\text{некат}} (P)_0 \quad (2)$$

Температурная зависимость константы скорости ($k_{\text{некат}}$) реакции ГПК с ОМФ выражается уравнением (рис. 1)

$$k_{\text{некат}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

б) Кинетика реакции ГПК с ОМФ в присутствии Co^{2+} . Исследования были проведены в инертной атмосфере (N_2), т. к. кислород оказывает сильное замедляющее влияние на расход ГПК.

Показано, что в присутствии Co^{2+} параллельно протекают две реакции: между ГПК и ОМФ, и катализируемый распад ГПК под действием аминного комплекса Co^{2+} [$\text{Co}^{2+} \dots \text{ОМФ}$]. Суммарная скорость выражается уравнением

$$\begin{aligned} W_{\text{сумм}}^0 &= \left(- \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right)_{t=0} = \\ &= W_{\text{некат}}^0 + W_{\text{кат}}^0 = k'_{\text{некат}} (A)_0 (P)_0 + \\ &\quad + k'_{\text{кат}} (\text{Co}^{2+})_0^{0.5} (A)_0 (P)_0 \quad (3) \end{aligned}$$

При избытке амина $(A)_0 \gg (\text{ROOH})_0$ из уравнения (3) получим

$$W_{\text{сумм}}^0 = \left(- \left(\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right)_{t=0} \right) = (k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}) (P)_0 = k_{\text{сумм}} (P)_0 \quad (4)$$

где $k_{\text{некат}} = k'_{\text{некат}} \cdot (A)_0$ и $k_{\text{кат}} = k'_{\text{кат}} (\text{Co}^{2+})_0^{0.5} \cdot (A)_0$.

Из $k_{\text{сумм}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}$ было определено $k_{\text{кат}}$, т. к. $k_{\text{некат}}$ определяется непосредственно из уравнения (1). Температурная зависимость константы скорости катализируемого распада ГПК — $k_{\text{кат}}$ выражается уравнением (рис. 1)

$$k_{\text{кат}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (5)$$

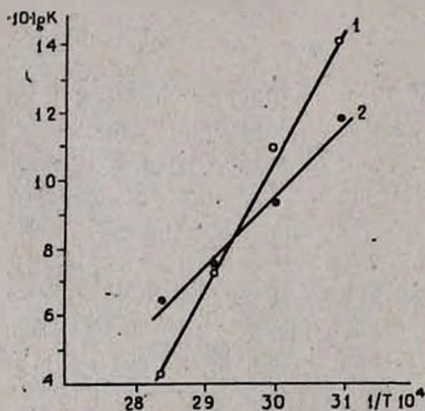


Рис. 1. Температурная зависимость констант скоростей: 1 — некатализируемой, 2 — катализируемой реакций.

ОМФ является комплексообразователем в кинетически активном комплексе $[\text{Co}^{2+} \dots \text{ОМФ}]$ и при катализированном распаде гидропероксида не расходуется—это установлено методами ТСХ и ГЖХ. ТСХ снята на готовой пластинке «Sulifo!-UV», покрытой силикагелем. ГЖХ анализ проведен на препаративном хроматографе марки «Hewlett-Packard 776»; колонка заполнена додецилфталатом.

Если по реакции ГПК-ОМФ (в отсутствие Co^{2+}) ОМФ в конце реакции полностью расходуется, то в конце реакции ГПК+ОМФ+ Co^{2+} амин расходуется неполностью—не расходуется связанная в комплексе часть ОМФ. Катализированный распад ГПК под действием комплексного катализатора носит радикально-цепной характер, однако цепи очень короткие (рис. 2).

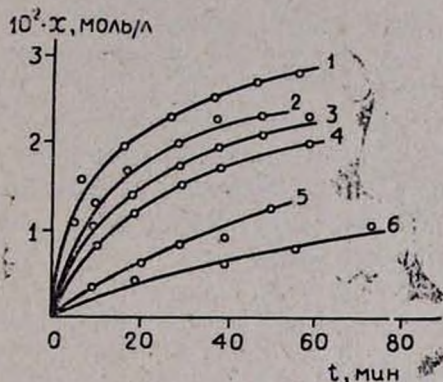


Рис. 2. Сравнительный расход ГПК: $[\text{ГПК}]_0 = 0,025$, $[\text{ОМФ}]_0 = 0,15$, $[\text{МФ}]_0 = 0,25$, $[\text{Me}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л. 1 — ОМФ + Co^{2+} (N_2), 2 — ОМФ, 3 — ОМФ + Co^{2+} (на воздухе), 4 — МФ + Co^{2+} (N_2), 5 — МФ + Co^{2+} (N_2), 6 — МФ.

Скорость расхода ГПК в присутствии ОМФ (в отсутствие и в присутствии Co^{2+}) больше, чем в присутствии МФ (рис. 2).

Из полученных данных можно заключить, что замещение одного атома водорода в молекуле морфолина на октильную группу не только не приводит к пространственным затруднениям, наоборот, в присутствии ОМФ (как в отсутствие, так и в присутствии Co^{2+}) распад гидропероксида несколько облегчается, а скорость распада гидропероксида увеличивается.

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՈՒՄՈՒՆ ԶԻՌՈՊՆՐՕՔՍԻՐԻ ԶԵՏ ՕՏԻՆԻ ՄՈՐՖՈԼԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ Co^{2+} -Ի ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է $\text{ԿՊՂ} + \text{ՕՄՖ}$ և $\text{ԿՊՂ} + \text{ՕՄՖ} + \text{Co}^{2+}$ ռեակցիաների կինետիկան ջրային միջավայրում $50-80^\circ$ ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրված, որ դրանցից առաջինը ոչ ռադիկալային, իսկ երկրորդը՝ ռադիկալային-շղթայական բնույթի են: Ամին-մետաղ իոն կոմպլեքսը կատալիզում է հիդրոպերօքսիդի քայքայումը, որին զուգահեռ կերպով ընթանում է նաև հիդրոպերօքսիդ + օկտիլմորֆոլին ռեակցիան: Կատալիզված ռեակցիայում ամինը չի ծախսվում և հանդես է գալիս միայն որպես կոմպլեքսագոյացուցիչ (լիգանդ), իսկ $\text{ԿՊՂ} + \text{ՕՄՖ}$ ռեակցիայում ամինը լրիվ ծախսվում է (օքսիդանում է):

$429 + O\dot{U}\dot{S} + Co^{2+}$ *ռեակցիայի գումարային արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.*

$$W_{\text{total}}^{\circ} = K_{1+} [O\dot{U}\dot{S}]_0 [429]_0 + K_{1-} [Co^{2+}]^{0.5} \cdot [O\dot{U}\dot{S}]_0 [429]_0$$

Ձկատալիզված և կատալիզված ռեակցիաների արագության հաստատունների ջերմաստիճանային կախվածությունները բավարարում են Արենիուսի հավասարմանը՝

$$K_{1+} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ л.մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}$$

$$K_{1-} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ л.մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}$$

THE KINETICS OF THE REACTION OF CUMENE HYDROPEROXIDE WITH OCTYL MORPHOLINE IN AQUEOUS SOLUTION WITHOUT AND IN THE PRESENCE OF Co (II)

S. K. GRIGORIAN

The kinetics of cumene hydroperoxide (CHP) reaction with octyl morpholine (OM) and Co (II) has been studied in 50—80° temperature range. The first reaction occurs by non radical mechanism, the second is radical chain.

The over-all rate law (W_{Σ}°) has the following expression

$$W_{\Sigma}^{\circ} = \{K_{\text{noncat}} + K_{\text{cat}} [Co^{2+}]^{0.5}\} [OM]_0 [CHP]$$

where

$$K_{\text{noncat}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$K_{\text{cat}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Э. З. Меликсетян, Арм. хим. ж., 21, 7 (1968).
2. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).
3. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).

УДК 541.127+678.744.422

РОЛЬ ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Б. М. СОГОМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Показано, что присутствие фенилдиэтанолamina (ФДЭола) не влияет на кинетические параметры при полимеризации стирола в массе, если процесс инициируется радикалами динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК), генерируемыми его термическим и фоторазложением. При полимеризации же стирола, инициированной системой перок-

сид бензоила (ПБ)—фенилдиэтиламин, наблюдаются отклонения от «идеальной» кинетики. Причина аномалии—изменение механизма обрыва цепей: квадратичный обрыв макрорадикалов переходит в обрыв на первичных радикалах инициатора.

Рис. 2, табл. 5, библи. ссылок 12.

Работы по кинетике полимеризации винилацетата (ВА) [1—3], стирола (СТ) [4—6], метилметакрилата (ММА) [7, 8], инициированной окислительно-восстановительными системами ПБ—алкиламиноспирты, а также ДАК, можно в общем охарактеризовать следующим образом: 1) если инициатором служит ДАК, то присутствие алкиламиноспиртов не сказывается ни на общей скорости полимеризации, ни на скорости инициирования, ни на константах роста и обрыва цепей; 2) если генерация цепей производится системой ПБ—алкиламиноспирт, то наблюдаются отклонения от «идеальной» кинетики.

Среди аминосспиртов достоин внимания ФДЭоЛА, который, будучи аминосспиртом, должен проявлять присущие им свойства и в то же время должен обладать стабилизирующим действием на полимер.

Исследование системы ПБ—ФДЭоЛА как инициатора полимеризации даст возможность обобщить сделанные ранее наблюдения, распространить заключения, сделанные на примере алкиламиноспиртов, на арил-аминосспирты и окончательно выявить причину отклонений от «идеальности».

Целью настоящей работы является выявление роли ФДЭоЛА в элементарных стадиях полимеризации стирола.

Экспериментальная часть

Стирол обрабатывался 10% раствором щелочи, после отмывания щелочи и высушивания от влаги перегонялся при пониженном давлении. ФДЭоЛА использован марки «х.ч.».

Скорость полимеризации определялась dilatометрически, скорость инициирования—методом ингибирования. Ингибитором служил стабильный иминоксильный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил.

Вначале инициирование в присутствии ФДЭоЛА проводилось ДАК, т. к. известно, что амины не влияют на скорость его термического разложения [9—11], следовательно, участие амина в стадии инициирования цепей заведомо исключается. В таком случае влияние амина должно проявиться в росте и обрыве цепей.

В табл. 1 приведены значения суммарной скорости полимеризации стирола и скорости инициирования цепей в отсутствие и в присутствии ФДЭоЛА. Неизменность $W_{\text{пм}}$ и $W_{\text{ин}}$ дает основание предполагать инактивность ФДЭоЛА в стадиях формирования макромолекул.

Сопоставление некоторых кинетических параметров полимеризации стирола в присутствии ФДЭоЛА с соответствующими величинами в присутствии алкиламиноспиртов [5] и без амина [12] подтверждает высказанное выше предположение (табл. 2).

В табл. 3 приведена величина $K_p/\sqrt{K_{\text{ос}}}$, определенная в присутствии ФДЭоЛА при разных температурах, в сравнении с известной в

литературе аналогичной величиной без амина. Она может служить критерием влияния амина на K_p и $K_{об}$. Совпадение данных очевидно. Если заключение об отсутствии влияния ФДЭоЛА на K_p и $K_{об}$ верно, следует ожидать, что наличие амина не скажется на суммарной скорости полимеризации и величине $K_p/\sqrt{K_{об}}$ и в том случае, если процесс инициируется фотохимическим разложением ДАК. Так и оказалось на самом деле (табл. 4).

Таблица 1
Скорости инициирования и полимеризации
стирола в отсутствие и в присутствии
ФДЭоЛА [ДАК] = 0,05 моль/л, $t = 50^\circ$

[ФДЭоЛА], моль/л	$W_{пм} \cdot 10^3$, моль/л·с	$W_{ин} \cdot 10^3$, моль/л·с
0	5,65	1,42
0,004	5,60	1,48
0,008	5,45	1,45

Таблица 2
Кинетические параметры полимеризации стирола без амина
и в присутствии различных аминоспиртов при $t = 40^\circ$, [ДАК] = 0,05 моль/л

Кинетические параметры	Без амина	ЭДЭоЛА	ДЭЭоЛА	ФДЭоЛА
$W_{ин} \cdot 10^3$, моль/л·с	—	3,7	3,8	3,1
$W_{пм} \cdot 10^3$, моль/л·с	—	2,11	2,19	1,93
$K_p/\sqrt{K_{об}}$, (л/моль·с) ^{1/2}	0,011; 0,014	0,013	0,013	0,012
$E_{пм}$, кДж/моль	89,2	90,0	91,7	90,0
$E_{ин}$, кДж/моль	125,6	126,0	126,4	129,4
$E_p - \frac{1}{2} E_{об}$, кДж/моль	27,2; 23,9	26,8	28,5	25,1

Таблица 3
Температурная зависимость
 $K_p/\sqrt{K_{об}}$ в отсутствие и в присутствии
ФДЭоЛА. [ДАК] = 0,05 моль/л

[А], моль/л	0	0,008
	$K_p/\sqrt{K_{об}}$	$K_p/\sqrt{K_{об}}$
t , °C		
40	0,0125	0,0112
45	0,0146	0,0142
50	0,0170	0,0171
55	0,0195	0,0190

Таблица 4
Влияние ФДЭоЛА на кинетические параметры при фотополимеризации стирола
 $\lambda = 365$ нм, [ДАК] = 0,05 моль/л, $t = 40^\circ$

[ФДЭоЛА], моль/л	$W_{пм} \cdot 10^4$, моль/л·с	$W_{ин} \cdot 10^3$, моль/л·с	$K_p/\sqrt{K_{об}}$, (л/моль·с) ^{1/2}
0	1,11	2,0	0,009
0,004	0,94	2,0	0,008
0,008	1,05	2,4	0,008

Таким образом, при полимеризации стирола, инициированной термическим и фотохимическим разложением ДАК, присутствующий в реак-

ционной смеси ФДЭоА не принимает участия в иницировании, росте и обрыве полимерных цепей.

Кинетическая картина оказывается сложнее, когда в сочетании с ФДЭоА вместо ДАК берется ПБ.

Кинетическое исследование системы ПБ—ФДЭоА как инициатора полимеризации стирола проведено в разных концентрационных интервалах:

а) при избытке пероксида: $[A]=0,002-0,01$; $[ПБ]=0,05$; $[ПБ]=0,025-0,06$; $[A]=0,007$ моль/л.

б) при избытке амина: $[A]=0,0075-0,05$; $[ПБ]=0,01$; $[ПБ]=0,025-0,01$; $[A]=0,05$ моль/л.

В обоих случаях иницирование описывается уравнением второго порядка.

а) В этой серии опытов в уравнении эффективной скорости полимеризации порядок по компонентам инициатора «нормальный», равный 0,5. В табл. 5 приведены скорости иницирования в отсутствие и в присутствии ФДЭоА. Значительное ускорение генерации свободных радикалов в присутствии ФДЭоА очевидно.

Таблица 5

Роль ФДЭоА в стадиях зарождения, роста и обрыва цепей, $[ПБ]=0,05$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	$[ФДЭоА],$ моль/л	$W_{ин} \cdot 10^7,$ моль/л·с	$\frac{W_{пм(A)}}{W_{пм(0)}}$	$\frac{W_{ин(A)}}{W_{ин(0)}}$	$\frac{W_{пм(A)}}{W_{пм(0)}} \sqrt{\frac{W_{ин(A)}}{W_{ин(0)}}}$
40	0	0,13	—	—	—
	0,02	6,0	4,5	46,1	0,66
	0,005	15,0	6,9	115,4	0,64
	0,007	22,2	8,8	170,8	0,68
	0,010	31,5	10,4	242,3	0,67
50	0,002	—	3,54	20,8	0,78
	0,008	—	6,95	93,3	0,72

Однако, если бы роль амина заключалась только в ускорении иницирования, то следовало бы ожидать, что

$$\frac{W_{пм(A)}}{W_{пм(0)}} = \sqrt{\frac{W_{ин(A)}}{W_{ин(0)}}} \quad (1)$$

Данные табл. 5 говорят, что ФДЭоА участвует не только в стадиях иницирования, но и в росте или обрыве цепей, а может, в обоих процессах одновременно.

б) В этой серии опытов наблюдается отклонение от классического уравнения как по амину, так и по пероксиду (рис. 1, 2).

Заслуживает внимания факт, что в области «нормальной» кинетики, т. е. при $[A] < 0,025$ моль/л, величина $K_p/\sqrt{K_{об}}$ с амином и без амина одинакова. Различие имеет место в области «аномалии».

В изложенном экспериментальном материале независимо от концентрационных условий эксперимента наблюдаются отклонения от «идеальной» кинетики: аномально низкий порядок в уравнении скоро-

сти ПМ как по амину, так и по пероксиду и несоблюдение равенства (1). В чем их причина?

Если бы предположение, сделанное в [1, 2, 4], было верным, а именно: изменение реакционной способности макрорадикала происходило в результате его связывания в комплекс с аминспиртом, следовало бы ожидать влияния амина и на скорость ПМ стирола, инициированной термическим и фотохимическим разложением ДАК. Однако присутствие ФДЭоЛА никак не сказывается на скорости ПМ стирола, если она инициируется радикалами ДАК, генерируемыми его термическим или фоторазложением.

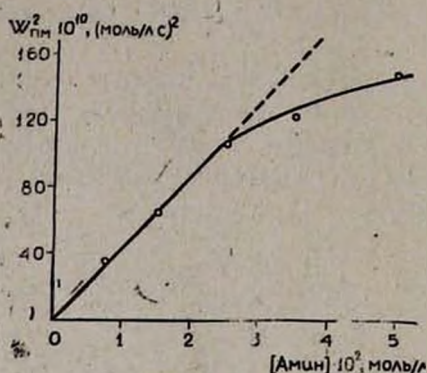


Рис. 1. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации амина при $t = 40^\circ$ и $[ПБ] = 0,01$ моль/л.

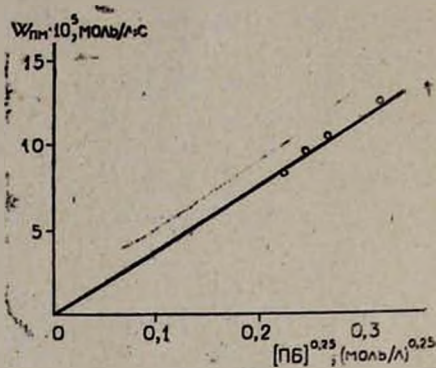


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от $[ПБ]^{0,25}$ при $t = 40^\circ$, $[ФДЭоЛА] = 0,05$ моль/л.

Такой результат следовало ожидать, т. к. в [5] однозначно показано, что при ПМ стирола K_p и $K_{об}$ в присутствии алкиламинспиртов не изменяются, что говорит об их инактивности относительно полистирольных радикалов.

Указанные отклонения, по-видимому, можно объяснить тем, что при высоких скоростях пнициирования механизм квадратичного обрыва на макрорадикалах сводится к обрыву, протекающему на первичных радикалах.

Таким образом, полученные результаты находятся в согласии с предшествующими работами. Из настоящей работы следует, что ФДЭоЛА в сочетании с ПБ заметно ускоряет генерацию свободных радикалов. При концентрациях амина, превышающих 0,025 моль/л, радикалы амина участвуют в акте обрыва цепей.

ԱՋՈՒՋՈՎԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ԴԻՆԻՏՐԻԼԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ԵՎ ՖՈՏՈՔԱՅՔԱՑՈՒՄՈՎ
ՀԱՐՈՒՑՎԱՍՏ ՍՏԻՐՈՒԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ՅԵՆԻԼԴԻԷԹԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ԱՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ

Յույց է տրված, որ ֆենիլդիէթանոլամինի առկայությունը չի ազդում զանգվածով ստիրոլի պոլիմերման կինետիկական պարամետրերի վրա, երբ պրոցեսը հարուցվում է շերմային և ֆոտոքայքայումից առաջացած ազոբիզոկարագաթվի դինիտրիլի ռադիկալներով:

THE INFLUENCE OF PHENYLDIETHANOLAMINE ON THE DECOMPOSITION OF AZO-*bis*-ISOBUTYRONITRILE AND BENZOYL PEROXIDE ON STYRENE POLYMERIZATION

B. M. SOGOMONIAN

It has been established that phenyldieethanolamine-azo-*bis*-isobutyronitrile-benzoylperoxide (I) has no influence upon styrene bulk polymerization kinetics when the process was initiated by thermal and photodecomposition of azo-*bis*-isobutyronitrile (II). The kinetics of styrene polymerisation initiated with system did not obey the ideal polymerization law.

The polymerization rate order for both (I) and (III) is less than 0.5.

The reason of the deviation from the ideal kinetics has been explained assuming that there is a change in a chain termination mechanism. This is due to the reaction of the growing macroradicals with primary ones.

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. А. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. Б. М. Согомонян, М. М. Аветисян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 143 (1980).
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, 354 (1979).
6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 695 (1979).
7. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 118 (1974).
8. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
9. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 72 (1970).
10. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Farad. Soc., 55, 1451 (1959).
11. Th. Meltzer, A. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 76, 5178 (1954).
12. С. Х. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.

УДК 669.4.5

КИНЕТИКА ЦЕМЕНТАЦИИ СВИНЦА ЦИНКОМ И АЛЮМИНИЕМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Л. ЕПИСКОПОСЯН, Н. С. САРКИСЯН, О. Н. ШАХБАЗЯН, С. К. КАРАПЕТЯН
и А. Х. МЕЛИКСЕТЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт
цветной металлургии, Ереван

Поступило 15 X 1980

Установлено, что вытеснение свинца как цинком, так и алюминием из хлоридных растворов, насыщенных поваренной солью, протекает в диффузионной области. Выявлено влияние температуры на константу скорости реакции (для обеих процессов). Определена зависимость скорости реакции от скорости вращения диска. Вычислены экспериментальные энергии активации реакций цементации и коэффициент диффузии комплексного хлорида свинца в солянокислых растворах, насыщенных поваренной солью.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

При продувке медных штейнов на черновую медь образуется значительное количество тонкодисперсных пылей, которые осаждаются в

электрофильтрах. Этот промпродукт содержит много свинца, цинка, мышьяка, кадмия и других элементов. Так, например, тонкая пыль конвертерного передела Алавердского горно-металлургического комбината (АГМК) содержит 30—33% свинца, 14—15% цинка, 3—4% меди, 6—7% мышьяка, 1% кадмия, 0,5% висмута, значительное количество серебра и др. Ежегодно в электрофильтрах комбината накапливается около 2000 т/год такого тонкого пылевидного промпродукта. Эффективное осаждение тонких конвертерных пылей медеплавильного производства АГМК началось с середины 1978 г. Однако вопрос рациональной переработки указанных отходов остался открытым. Он не разрешен также на других медных предприятиях Союза. В этой связи институтом «Армнипроцветмет» совместно с отраслевой лабораторией Ереванского государственного университета и АГМК была разработана эффективная схема комплексной гидрометаллургической переработки конвертерных пылей путем прямого солевого выщелачивания последних. Осаждение тяжелых цветных металлов из раствора осуществляют ступенчатой цементацией. При этом свинец можно выделить (из хлоридных растворов) цинком или алюминием. В настоящее время на комбинате работает опытно-промышленная установка по переработке конвертерных пылей. В [1, 2] приведены результаты ранее проведенных лабораторных технологических исследований.

В данной работе излагаются результаты исследований кинетики вытеснения свинца цинком и алюминием из хлоридных растворов методом вращающегося диска, обладающим двумя основными преимуществами: равнодоступной поверхностью и гидродинамическим режимом, поддающимся расчету. Описание установки и методики обработки экспериментальных данных более подробно приведены в [3—5].

Константу скорости реакции определяли по формуле

$$K = \frac{2,303 \cdot V}{S \cdot \tau \cdot n^{1/2}} \cdot \lg \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

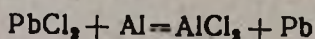
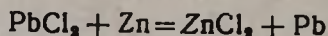
где K — константа скорости реакции, $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$; S — площадь поверхности диска, см^2 ; n — угловая скорость вращения диска, об/с ; τ — продолжительность цементации, с ; V — объем раствора в реакционном сосуде, дм^3 ; C_0 и C — концентрации свинца в растворе в начале и конце цементации, г/дм^3 .

Уравнение (1) после преобразования может принять следующий вид:

$$\lg C = \lg C_0 - \frac{K \cdot S \cdot n^{1/2} \cdot \tau}{2,303 \cdot V} = a - b\tau \quad (2)$$

где $b = \frac{K \cdot S \cdot n^{1/2} \cdot \tau}{2,303 \cdot V}$ (размерность постоянной b — мин^{-1} или с^{-1}).

Чтобы установить зависимости $\lg C$ от τ для реакций



был взят технологический раствор хлоридов, полученный после выщелачивания конвертерных пылей АГМК насыщенным раствором поваренной соли. Содержание свинца в исходном растворе (C_0) составляло 18,8 г/л. Опыты были проведены при 65°, площади поверхности диска 27 см², скорости вращения вала 3,3 об/с, объеме раствора 2 дм³ и содержании свободной соляной кислоты 1%. Через каждые 5 мин из цементируемого раствора отбирали пробы и анализировали на свинец. Результаты опытов в виде зависимости $\lg e$ от τ приведены на рис. 1.

Средние константы скоростей реакций за период цементации оказались равными:

$$K' = 17,62 \cdot 10^{-6} \text{ (при цементации цинком)}$$

и

$$K'' = 26,4 \cdot 10^{-6} \text{ (при цементации алюминием)}$$

Следующая серия опытов преследовала цель установить зависимость скорости реакции $\left(V = \frac{2,303 \cdot V}{S \cdot \tau} \lg \frac{C_0}{C} \right)$ от скорости вращения диска.

Эксперименты были проведены при прежних условиях. Однако скорость вращения диска изменяли от 100 до 960 об/мин.

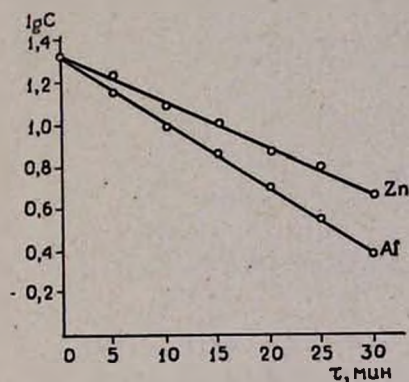


Рис. 1. Зависимость логарифма остаточной концентрации свинца в растворе от продолжительности цементации.

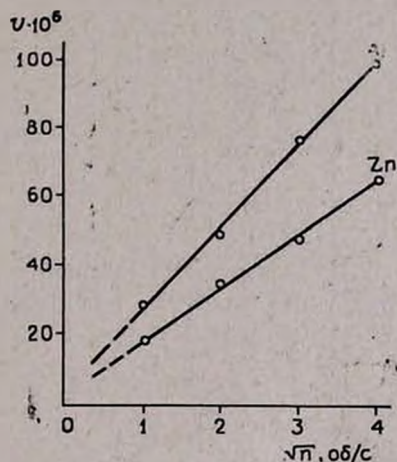


Рис. 2. Зависимость скорости цементации свинца цинком и алюминием от скорости вращения диска.

Полученные результаты, выражающие зависимость скорости цементации от скорости вращения диска, приведены на рис. 2.

Прямолинейный характер графической зависимости v от $\sqrt{n}$ показывает применимость гидродинамической теории вращающегося диска при цементации свинца цинком и алюминием из хлоридных растворов. Следовательно, обе реакции протекают в диффузионной области.

Для установления зависимости скорости цементации от температуры процесса опыты были проведены при тех же условиях с изменением температуры раствора от 30 до 80° (табл.).

Зависимость константы скорости реакции от температуры можно описать уравнением Аррениуса

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

где T — абсолютная температура раствора, K — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации.

Параметры K_0 и E могут быть определены с помощью уравнения (3), если его представить в логарифмическом виде ($R = 1,985 \text{ кал}$)

$$\lg K = \lg K_0 - 0,2186E \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

Используя значения констант скоростей реакций, полученные экспериментальным путем и способом наименьших квадратов, находим наиболее вероятные значения неизвестных коэффициентов $\lg K_0$ и E по уравнению (4).

Таблица

Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для реакций цементации свинца цинком и алюминием из хлоридных растворов

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{10000}{T, ^\circ\text{K}}$	$K \cdot 10^{-8} \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$		$\lg K$	
		цементация цинком	цементация алюминием	цементация цинком	цементация алюминием
30	3,2986	9,45	14,38	-5,025	-4,892
40	3,1933	11,56	17,21	-4,938	-4,765
50	3,0944	13,85	20,65	-4,860	-4,686
60	3,0016	16,24	24,69	-4,790	-4,608
70	2,9150	18,10	28,06	-4,740	-4,552
80	2,8330	20,32	31,12	-4,662	-4,512

Согласно [6], системы нормальных уравнений должны иметь следующий вид:

$$\sum \lg K = 6 \lg K_0 - 0,2186E \cdot \sum \frac{1}{T}$$

$$\sum \frac{1}{T} \lg K = \lg K_0 \sum \frac{1}{T} - 0,2186 \cdot E \cdot \sum \left(\frac{1}{T}\right)^2$$

После подстановки численных значений $\lg K$, $\sum \frac{1}{T} \lg K$, $\sum \frac{1}{T}$ и $\sum \left(\frac{1}{T}\right)^2$ будем иметь две системы нормальных уравнений — первая для цинка, вторая для алюминия:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad & -29,045 = 6 \lg K_0 - 0,2186 \cdot 18,4 \cdot 10^{-3} E^I \\ & -88,87 \cdot 10^{-3} = 18,4 \cdot 10^{-3} \lg K_0 - 0,2186 \cdot 56,2 \cdot 10^{-8} E^I \end{aligned}$$

II

$$-27,96 = 6 \lg K_0 - 0,2186 \cdot 18,4 \cdot 10^{-3} E''$$

$$-86,56 \cdot 10^{-3} = 18,4 \cdot 10^{-3} K_0 - 0,2186 \cdot 56,2 \cdot 10^{-6} E''$$

Решая эти системы, находим: $\lg K_0 = -3$; $E^I = 2761$ кал/моль и $\lg K_0 = -2,85$; $E'' = 2715$ кал/моль. Зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для обоих процессов можно представить в виде:

$$\lg K' = -3 - \frac{603,55}{T} \quad (5)$$

$$\lg K'' = -2,85 - \frac{593,5}{T} \quad (6)$$

Полученные значения экспериментальных энергий активации ($E^I = 2761$ и $E'' = 2715$ кал/моль) еще раз свидетельствуют о том, что обе реакции подчиняются диффузионному механизму. В этой связи представляло определенный интерес нахождение коэффициента диффузии для комплексного хлорида свинца— Na_2PbCl_4 [7], в солянокислых (слабых) растворах, насыщенных поваренной солью.

Дамаскин и Петрий [8] считают, что метод вращающегося диска является одним из наиболее точных методов определения коэффициента диффузии. Поэтому для определения коэффициента диффузии Na_2PbCl_4 была использована формула

$$K = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} \cdot (2\pi)^{1/2} \cdot D^{1/2}}{\nu^{1/2} \cdot m} \quad (7)$$

где K — константа скорости реакции (вычисленная экспериментальным путем), $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, ν — кинематическая вязкость раствора, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и m — стехиометрический коэффициент реакции цементации (при цементации цинком он равен 1, а алюминием — $\frac{2}{3}$).

Вычисленный по этой формуле коэффициент диффузии D в слабокислом насыщенном растворе поваренной соли при 30° оказался равным $D = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԿԱՊԱՐԻ ՑԻՆԿՈՎ ԵՎ
ԱՅՈՒՄԻՆՈՎ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՈՍՅԱՆ, Ն. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Հ. Ն. ՇԱՀՐԱՋՅԱՆ,
Ա. Խ. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ ԵՎ Ս. Կ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Դուրս է բերված, որ քլորիդային լուծույթներից կապարի դուրս մղման ռեակցիան ցինկով և ալյումինով ընթանում է դիֆուզիոն մարզում: Որոշված են ռեակցիաների արագության հաստատունները և նրանց կախումը շերմաստիճանից՝

$$\lg K_{Zn} = -3 - \frac{603.55}{T}; \quad \lg K_{Al} = -2.85 - \frac{593.5}{T}$$

հաշվված են ռեակցիաների փորձական ակտիվացման էներգիաները՝

$$(E_{Zn} = 2761 \text{ կալ/մոլ} \text{ և } E_{Al} = 2715 \text{ կալ/մոլ})$$

THE KINETICS OF LEAD PRECIPITATION WITH ZINC AND ALUMINUM FROM CHLORIDE SOLUTIONS

M. L. YEPISKOPOSIAN, N. S. SARKISSIAN, O. N. SHAKHBAZIAN,
A. Ch. MELIKSETIAN and N. S. KARAPETIAN

It has been determined that the displacement of lead by zinc and aluminum from chloride solutions (saturated salt solutions) proceeds in a diffusion region. Reaction rate constants ($PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$, and $3PbCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Pb$) and their dependence on temperature have been determined

$$\lg K_{Zn} = -\frac{603.55}{T}; \quad \lg K_{Al} = -2.85 - \frac{593.5}{T}$$

The experimental activation energies for both reactions have been calculated and were found to be $E_{Zn} = 2761 \text{ cal/mole}$ and $E_{Al} = 2715 \text{ cal/mole}$ correspondingly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Епископосян, Н. С. Саркисян, А. К. Захарян, Пром. Армении, № 6, 45 (1979).
2. Н. С. Саркисян, М. Л. Епископосян, Пром. Армении, № 11, 34 (1978).
3. М. Л. Епископосян, Б. А. Багдасарян, Г. М. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 100 (1974).
4. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 15 (1965).
5. М. Л. Епископосян, И. Л. Каковский, Изв. вузов, Цветная металлургия, № 1, 34 (1966).
6. Л. М. Баутнер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, ГНТИХЛ, Л., 1955, стр. 481.
7. Ф. М. Лоскутов, Металлургия свинца, Изд. «Металлургия», М., 1965, стр. 528.
8. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, Изд. «Высшая школа», М., 1975, стр. 416.

УДК 547.1 : 541

АЛКИЛИРОВАНИЕ СН- И NH-КИСЛОТ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ

А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 VIII 1981

Применение сильноосновных агентов для металлизации (с последующим алкилированием) органических соединений позволило значительно расширить круг субстратов за счет привлечения относительно слабых органических кислот. Исследования по катализируемому ос-

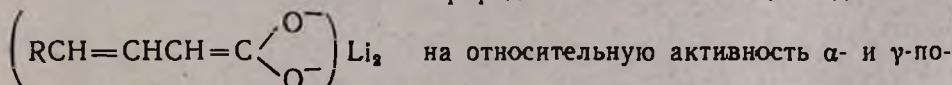
новыми агентами алкилированию СН- и NH-кислот ненасыщенными соединениями обобщены в обзорной статье [1]. В настоящем обзоре рассматриваются реакции С- и N-алкилирования алкилгалогенидами, карбонильными соединениями и сходными электрофильными агентами в присутствии оснований. Основное внимание уделено реакциям алкилирования в присутствии сильноосновных агентов (амиды, диалкиламида и нафталиниды щелочных металлов, алкиллитий и др.), поскольку алкилирование в присутствии менее основных катализаторов освещено подробно. Так, по данным работы [2], межфазному каталитическому методу алкилирования посвящено более 10 монографий и обзоров.

Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты и их производные являются относительно слабыми СН-кислотами (например, pK_a CH_3COOH 24 [3]), поэтому их α -С-алкилирование проводится в присутствии сильноосновных агентов: диалкиламидов [4—24], нафталинидов [25—29] и амидов [30—43] щелочных металлов, алкиллития [11, 44—51] и др. Как и следовало ожидать, α -С-алкилирование карбоновых кислот осуществляется в присутствии двух молей основного агента, т. к. в первую очередь металлируется более кислый водород карбоксильной группы с образованием соли кислоты, которая и подвергается дальнейшему металлированию.

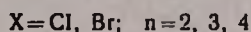
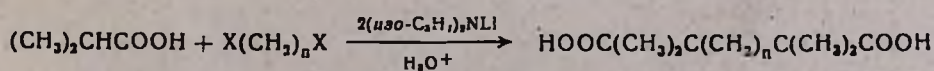
Анализ исследований по алкилированию карбоновых кислот показывает важную роль применения диполярных растворителей. Показано, что влияние растворителя на выход продукта алкилирования уменьшается в ряду [41]: гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) > тетраметилмочевина (ТММ) > диметилсульфоксид (ДМСО) > диметилформамид (ДМФА).

α -С-Алкилирование карбоновых кислот осуществлено алкилгалогенидами [4, 7, 52], карбонильными соединениями [6, 25, 27, 52], эпоксидными соединениями [26] и т. д. С теоретической точки зрения особый интерес представляют данные конкурентного α - и γ -алкилирования α,β -ненасыщенных карбоновых кислот и их производных [18—21, 27, 52, 53]. На основании анализа конечных продуктов присоединения получены доказательства влияния природы заместителя R в дианионе



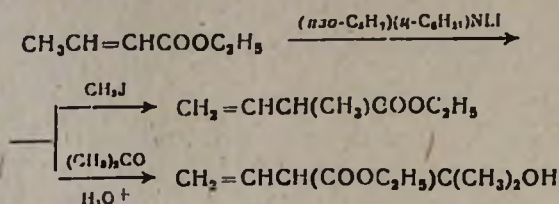
положений. В бутеноат-анионе электронные плотности в α - и γ -положениях приблизительно одинаковы, и выходы α - и γ -алкилированных продуктов соответственно составляют 40 и 60%, в то время как в гексеноат-анионе электронная плотность в α -положении повышена из-за присутствия электронодонорной этильной группы и выходы α - и γ -алкилированных продуктов составляют 96 и 4%, соответственно.

При использовании в этих реакциях дигалогеналканов получают производные двухосновных кислот [4].

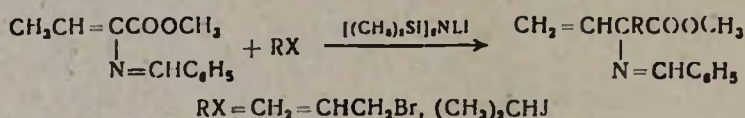


Более тщательно исследовано γ -С-алкилирование производных карбоновых кислот—сложных эфиров [8, 9, 30, 49, 50, 52—56], N,N-диалкиламинов [8, 10, 12, 31—36, 44, 54, 57] и нитрилов [14—17, 39—41, 43, 44, 47, 48, 53, 58—65]. При этом в качестве алкилирующих агентов чаще всего служили алкилгалогениды.

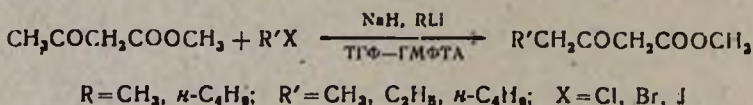
При изучении взаимодействия этилового эфира кротоновой кислоты с йодистым метилом и ацетоном показано, что в обоих случаях имеет место исключительное α -С-алкилирование [52].



Аналогично происходит реакция и в случае другого сложного эфира [66].



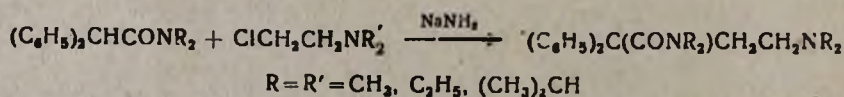
Следует отметить также данные по алкилированию γ -кетоефиров алкилгалогенидами [49, 50]. Так, из метилового эфира ацетоуксусной кислоты действием гидрида натрия сначала получается моноанион, который прибавлением алкиллития превращается в дианион [49], т. е. осуществлено ступенчатое металлизирование субстрата. Взаимодействие дианиона с алкилгалогенидами приводит исключительно к продуктам γ -алкилирования.



α -С-Алкилирование сложных эфиров с последующим гидролизом осуществлено в двухфазной каталитической системе [56].

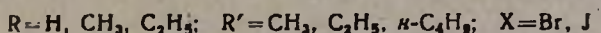
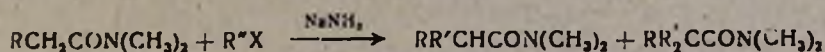
В последние 15 лет интенсивно развивается новое перспективное направление—органический синтез на поверхности неорганических носителей [67, 68]. Так, например, Брамом с сотр. предложен эффективный способ алкилирования малонового эфира [55] и нитрилов, эфиров ацетоуксусного эфира [56] алкилгалогенидами и алкилсульфатами на основных неорганических носителях.

N,N-Диалкиламины дифенилуксусной кислоты легко алкилируются хлористыми алкилами в присутствии аммида натрия в толуоле [31].

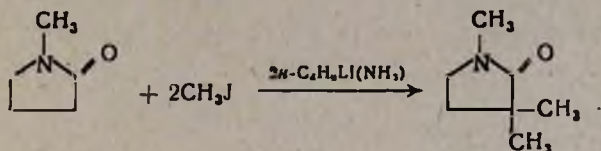


Аналогично протекает реакция и в случае N,N-диалкиламинов других арилукусных кислот [32, 33].

Изучение α -С-алкилирования N,N-диалкиламидов кислот алкилгалогенидами в присутствии этилата натрия, амидов лития и натрия [34] показало, что реакция осуществляется только в присутствии амида натрия.



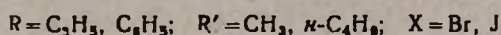
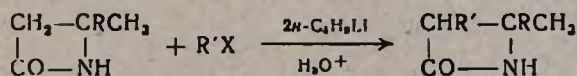
При металлизировании 1-метил-2-пирролидона 2-кратным избытком *n*-бутиллития в жидком аммиаке с последующим взаимодействием с 2 молями йодистого метила получен продукт диалкилирования—1,3,3-триметил-2-пирролидон с выходом 45% [35].



Гладко происходит α -С-алкилирование N,N-диалкиламидов карбоновых кислот карбонильными соединениями [12, 32, 44, 54, 57] и окисью этилена [36].

В отличие от N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот в случае N-монозамещенных и незамещенных амидов и N-незамещенных лактамов алкилированию могут подвергаться как α -С-, так и N-атомы.

Установлено [45], что N-незамещенные β -лактам в присутствии 2-кратного избытка *n*-бутиллития образуют N- и α -С-металлизированные лактамы, взаимодействие которых с алкилгалогенидами приводит к 3-замещенным β -лактамам, т. е. при этом происходит α -С-алкилирование.

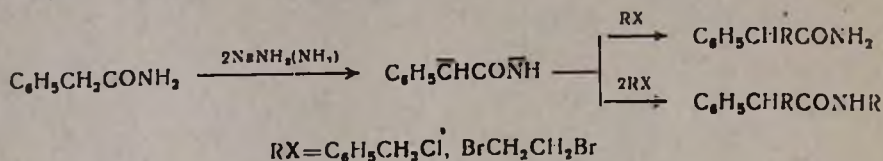


Исключительному С-алкилированию алкилгалогенидами подвергаются также фенилацетилмочевинны (в присутствии 3-кратного молярного избытка амида щелочного металла) [37] и ацетанилид (под действием 2-кратного молярного избытка *n*-бутиллития) [46].

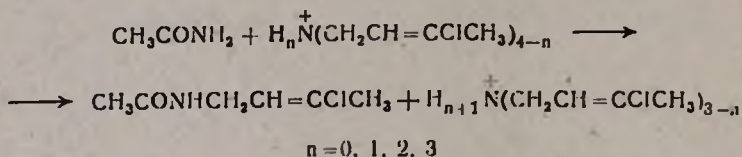
В присутствии эквимольного количества амида натрия ацетамид подвергается N-алкилированию хлористым бензилом с низким выходом [38]. В отличие от этого в случае ацетанилида продукт N-алкилирования получается с количественным выходом, что, по-видимому, связано с легкостью отщепления протона [38].

Действием алкилгалогенидов на ацетамид или ацетанилид в системе ДМСО—КОН образуются продукты N-алкилирования [69]. Аналогично происходит реакция и в случае амидов ароматических сульфокислот [70]. К продуктам N-алкилирования приводят также реакции N-замещенных амидов карбоновых [71—76] и сульфокислот [75, 77] алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе.

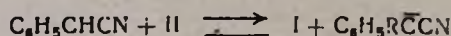
Интересно отметить, что, по данным работы [46], введение фенильной группы у α -углеродного атома в молекуле ацетамида меняет направление моноалкилирования. Оказалось, что при действии двух молей амида натрия на амид фенилуксусной кислоты получается дианион, который с одним молем алкилгалогенида образует продукт α -С-алкилирования, а с двумя молями — продукты α -С- и N-алкилирования.



Отметим также недавно опубликованную работу по алкилированию ацетамида четвертичными аммониевыми солями [78] по следующей схеме:

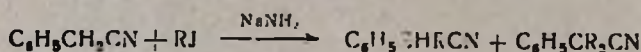


Из большого числа работ по алкилированию нитрилов алкилгалогенидами [14—16, 39—41, 47, 48, 53, 58—63] наибольший теоретический интерес представляет статья [39], где методом ГЖХ изучено конкурентное алкилирование $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ (I) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHRCN}$ (II) с помощью RX (III) в жидком аммиаке. В присутствии 1 моля амида натрия (метод А) состав продуктов определяется быстрым равновесием



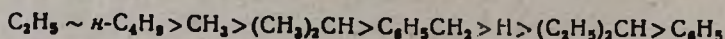
а в присутствии 2 молей амида натрия (метод Б) — сравнительной активностью IV и V по отношению к III. Электронодонорные группы ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, *изо*- C_3H_7), уменьшая кислотность II, смещают равновесие влево и одновременно повышают реакционную способность V, поэтому по А алкилируется II, а по Б — I.

Изучено также конкурентное алкилирование фенилацетонитрила алкилиодидами [39].



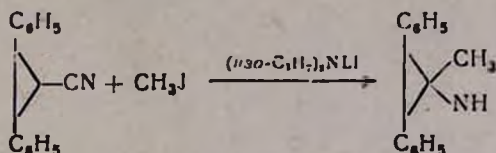
При $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ и CH_3 выходы моноалкилированных продуктов составляют 33 и 50%, а диалкилированных — 30 и 19%, соответственно. Эти данные полностью согласуются с вышеприведенными доводами об относительных активностях вторичных и третичных карбанионов.

Исследовано влияние природы заместителя на сравнительную нуклеофильную способность карбанионов, полученных из $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHRCN}$, в реакции алкилирования йодистым метилом в жидком аммиаке [40]. Показано, что влияние R уменьшается в ряду:



Состав и выходы продуктов алкилирования первичных нитрилов алкилгалогенидами существенно зависят от характера основного агента [14]. Так, в присутствии диалкиламида лития преимущественно образуется моноалкилированный продукт (выход до 82%), тогда как в присутствии *трет*-бутилата лития получается только 14% моноалкилированного продукта, а при применении *трет* бутиллития в качестве основания—90% диалкилированного продукта.

Осуществлено также алкилирование циклических нитрилов. При обработке *транс*-2,3-дифенилциклопропил-1-карбонитрила 2-кратным молярным избытком диизопропиламида лития в ТГФ получен соответствующий карбанион, который с йодистым метилом образует α -замещенный нитрил с выходом 95% [15].



Легко протекает алкилирование нитрилов карбонильными соединениями [17, 44, 64]. Представляет интерес использование солей α -галондикислот в качестве алкилирующих агентов в реакции с фенилацетонитрилом [43].

В дальнейшем было показано [65], что при алкилировании фенилацетонитрила эфирами α -галондикислот образуются продукты моно- и диалкилирования. По-видимому, в процессе происходит переход металла от менее кислого фенилацетонитрила к образовавшемуся более кислому продукту моноалкилирования, который и подвергается вторичному алкилированию. В случае ацетонитрила образуются продукты моно-, ди- и триалкилирования.

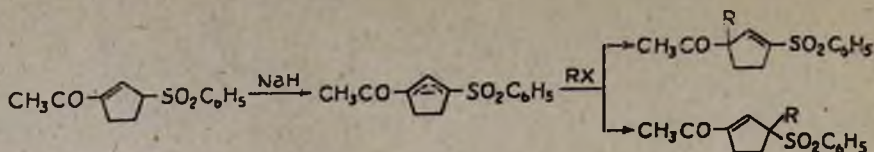
Подробно изучено алкилирование нитрилов алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе [79].

Сульфоны, N,N-диалкилсульфамиды и сульфоксиды

В литературе имеется ряд сообщений по металлизации в α -положении к сульфонильной группе четырех- [80], пяти- [81, 82] и шестичленных [83] циклических сульфонов. Показано, что в случае ненасыщенных циклических сульфонов имеет место образование продуктов как α - и γ -металлирования [84, 85], так и открытия цикла [81—88].

В качестве основных агентов использованы *n*-бутиллитий [89—91], фениллитий [92, 93], *трет*-бутилат калия [94, 95], амиды лития или калия [96], гидрид натрия [97], магниорганические соединения [98, 99] и др. Электрофильными агентами служили алкилгалогениды [89, 100—107], альдегиды [108—110], кетоны [90, 96, 97, 108, 111, 112], феноловый эфир бензилсульфокислоты [92, 93] и др.

Исследовано конкурентное α - или γ -алкилирование 1-ацетил-3-(фенилсульфонил)-1-циклопентена алкилгалогенидами в присутствии гидроксида натрия [102].

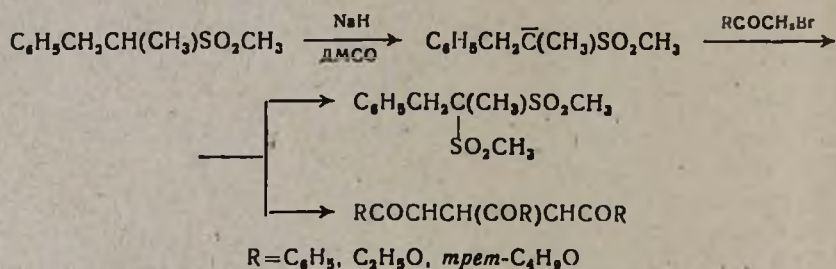


Установлено, что для всех алкилгалогенидов происходит преимущественное α -алкилирование, причем в зависимости от строения алкилгалогенидов соотношение α : γ -алкилирования меняется в ряду:

RX	$\alpha : \gamma$
CH_3J	88 : 12 (ТГФ—ГМФТА)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	57 : 43 (ДМФА)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	68 : 33 (ДМФА)

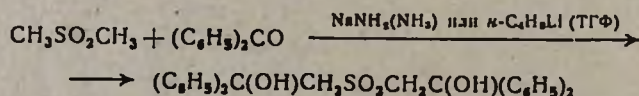
По-видимому, преимущественное α -алкилирование можно объяснить большим электроноакцепторным характером фенилсульфонильной группы по сравнению с ацетильной.

Интересные результаты получены при изучении реакции α -сульфонилкарбаниона из метил(2-фенилизопропил)сульфона с алкилгалогенидами общей формулы RCOCH_2Br [100]. Показано, что в зависимости от природы заместителя в присутствии гидрида натрия и в ДМСО взаимодействие приводит либо к продуктам α -С-алкилирования (электронодонорные заместители), либо к продуктам превращения алкилгалогенидов—1,2,3-триациклопропанам.

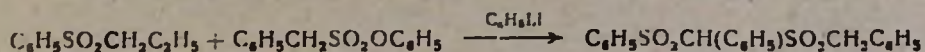


Кук и Магнус показали [101], что взаимодействие фенил(γ -фенил- β -кетопропил)сульфона с 1,3-дибромпропаном в присутствии диизопропиламида лития или смеси *n*-бутиллития и гидрида натрия приводит к ожидаемому фенил(γ -фенил- β -кето- ω -бромгексил)сульфону с выходом до 75%.

В присутствии основных агентов осуществлено алкилирование сульфонов карбонильными соединениями [90, 96, 108, 112]. Показано, что в присутствии амида натрия или *n*-бутиллития диметилсульфон легко алкилируется бензофеноном, образуя соответствующий гликоль с выходом до 80% [90].



При использовании в качестве электрофильного агента фенолового эфира бензилсульфокислоты [92, 93] промежуточный карбанион стабилизируется отщеплением фенолят-иона.

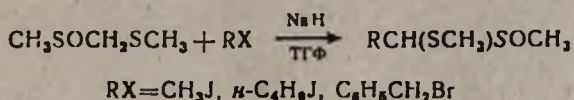


Алкилирование сульфонов в двухфазной каталитической системе исследовано на примерах взаимодействий ди(фенилсульфонил)метана с 1,3-дихлор-2-бутеном [103] и метилфенилсульфона с альдегидами [109], ряда ароматических сульфонов с алкилгалогенидами [106, 107].

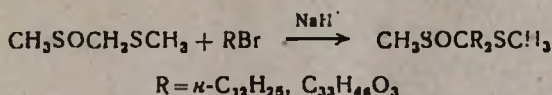
Несколько работ посвящено α -С-алкилированию N,N-диалкилсульфамидов [97, 104—107, 110—112].

Детально изучено также α -С-алкилирование сульфоксидов электрофильными агентами [113—121].

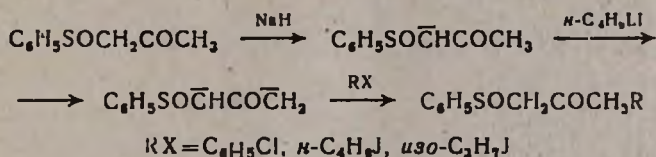
Согласно [113, 114], при алкилировании метил(метилтиометил)-сульфокоида алкилгалогенидами в присутствии гидрида натрия получают продукты моноалкилирования с высокими выходами.



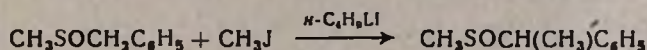
Впоследствии было установлено, что в аналогичных условиях получают исключительно диалкилированные продукты [115].



Проведено ступенчатое металлизирование и последующее алкилирование β -кетосульфоксидов [119]. Показано, что при этом алкилирование происходит по более нуклеофильному атому углерода.



В отличие от этого при взаимодействии метилбензилсульфокоида с йодистым метилом в присутствии эквимолярного количества *н*-бутиллития алкилированию подвергается метиленовый атом углерода [120].



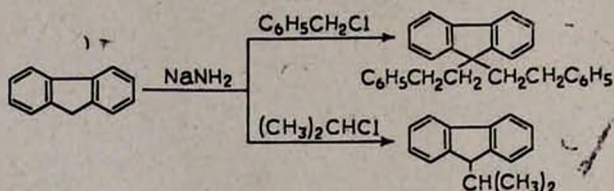
Указанное направление реакции можно объяснить тем, что под действием эквимолярного количества основного агента металлизированию подвергается более «кислая» связь С-Н метиленового атома углерода (из-за наличия двух соседних электроноакцепторных групп).

Инден, флуорен, фенилацетилен

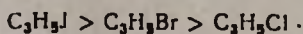
Инден (рКа 18,5 [3]) легко металлируется с помощью щелочных металлов [122, 123], алколюатов или амида натрия [123]. Установлено,

что моноалкилирование индена алкилгалогенидами приводит к образованию 1-алкилинденов [122, 124, 125], а диалкилирование — к смеси 1,3-диалкилинденов и 1,1-диалкилинденов с преобладанием первых [125]. При диалкилировании монозамещенных инденов наблюдается также изомеризация 1-алкилинденов с образованием 3-алкилинденов. На основании экспериментальных данных авторы предполагают, что индениллитиевые соединения присутствуют в виде ковалентных соединений или контактных ионных пар.

Гладко протекает также алкилирование флуорена (рКа 22,9 [3]) [126—129] и монозамещенных флуоренов [127, 128] алкилгалогенидами. В зависимости от строения электрофильного агента наблюдается образование моно- или диалкилированного продукта [126].



На примере алкилирования 9-алкилфлуоренов аллилгалогенидами в присутствии эквимольных количества натрия или едкого кали выведен ряд изменения эффективности алкилирующих агентов [127].



Готье с сотр. проведено алкилирование 9-алкил(арил)сульфонилфлуоренов алкилгалогенидами, например, бромистым пропаргилом в присутствии амида натрия в жидком аммиаке [128].

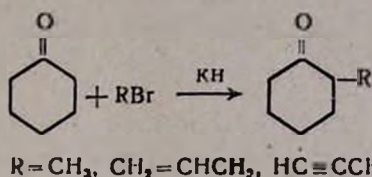
Осуществлено алкилирование флуорена алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе, причем лучшие результаты получаются при использовании небольшой добавки диметилсульфоксида [129].

Можно было ожидать, что из-за наличия в молекуле фенилацетилен достаточно «кислого» атома водорода (по шкале МСЭД, фенилацетилен обладает идентичной с инденом величиной рКа—18,5 [3]), его алкилирование электрофильными агентами должно протекать гладко. Тщательно изучено металлизирование фенилацетилена основными агентами [130—133]. Показано [131], что по своему влиянию на металлизирование растворители располагаются в ряд: $\text{ГМФТА} > \text{ДМСО} > \text{ДМФА} > > \text{ДМЭ} > \text{ТГФ}$, что согласуется с данными, полученными при α -С-металлизировании карбоновых кислот [41]. Однако следует отметить, что при наличии многочисленных работ по металлизированию фенилацетилена в литературе практически отсутствуют данные по его алкилированию, что, по-видимому, можно объяснить склонностью фенилацетилена подвергаться конденсации по механизмам реакций Глязера и Штрауса [134].

Альдегиды, кетоны, имины и четвертичные аммониевые соединения

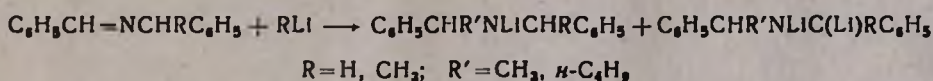
Известно, что альдегиды и кетоны, содержащие атомы водорода в α -положении, легко подвергаются различным превращениям, поэтому для

их алкилирования прибегают к блокированию карбонильной группы с последующим алкилированием через N-алкилимины или енамины. Однако в литературе имеется и ряд работ по прямому алкилированию карбонильных соединений алкилгалогенидами [31, 135—143] в присутствии основных агентов. Так, недавно было сообщено об α -С-алкилировании циклогексанона алкилбромидами [135].



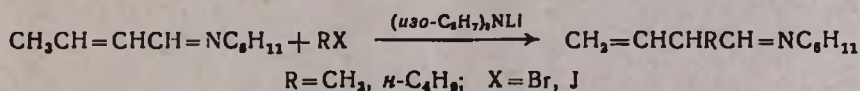
Предложены способы α -С-алкилирования альдегидов [140] и кетон [140—142] алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе.

Потаповым с сотр. установлено [144], что при взаимодействии альдиминов общей формулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NCHRC}_6\text{H}_5$ с алкиллитием происходит присоединение последнего к металлированному и неметаллированному азометину.



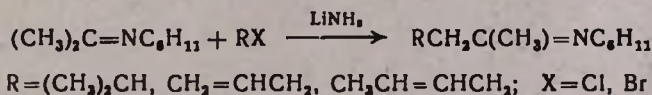
Детально исследовано α -С-алкилирование альдиминов [8, 145—148] и кетиминов [149—152] электрофильными агентами. Так, осуществлено α -С-алкилирование N-этилиденциклогексониламина алкилгалогенидами [145] и бензофеноном [8] в присутствии диэтиламида лития.

При моноалкилировании циклогексилкротонимина алкилгалогенидами [147] выделен продукт α -алкилирования.



Аналогично происходит реакция и в случае N-бензилиденбензиламина [153].

К продуктам α -С-алкилирования приводит также взаимодействие кетиминов с алкилгалогенидами в присутствии амида лития [149—151], например



Недавно Бабаян с сотр. было опубликовано интересное сообщение [154] об использовании в реакциях алкилирования четвертичных аммониевых соединений в качестве СН-кислот.

Ароматические амины, фенилгидразин

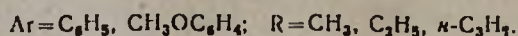
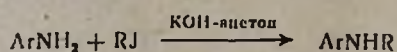
Общеизвестно, что в силу своей основности алифатические амины являются одновременно субстратами и катализаторами в реакциях с

алкилгалогенидами. Тем не менее, в литературе много примеров по применению различных основных агентов для N-алкилирования аминов. Это в особенности касается ароматических аминов.

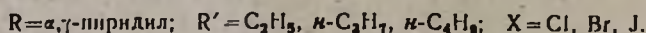
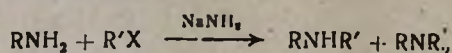
На примере реакций анилина, изомерных анизидинов, нафтиламинов и др. с 1,3-дихлор-2-бутеном и хлористым бензилом Бабаян и Григорян осуществили N-алкилирование ароматических аминов в двухфазной каталитической системе [71]. В аналогичных условиях проведено N-алкилирование метиланилина 1-хлор-3-метил-5-метокси-2-пентеном [155].

N-Алкилирование большого числа первичных и вторичных ароматических аминов алкилгалогенидами проведено в присутствии нафтиллития [156, 157], амидов лития [158] и натрия [159, 160].

Определенный интерес представляет метод алкилирования, предложенный Джонстоном [161]. Сущность метода заключается в кипячении смеси ароматического аммиака и алкилйодида в системе ацетон—едкое кали в течение 5 минут.



Соколов с сотр. изучили алкилирование N-анионов некоторых гетероароматических аминов алкилгалогенидами в присутствии свежеполученного амида натрия [159].



В качестве алкилирующего агента в реакции с анилином были предложены замещенные бензолсульфохлориды [162]. Выяснено, что введение метильной группы в орто-положение анилина приводит к существенному замедлению реакции алкилирования.

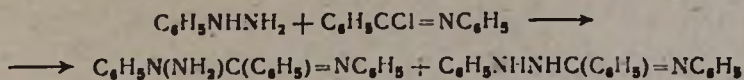
Описано также алкилирование анилина под действием диметил- и диэтиловых эфиров щавелевой кислоты [163].

Осуществлено N-алкилирование пидола алкилгалогенидами в системе ДМСО—KOH [164] или ГМФТА—NaNH₂ [160]. Позже эта реакция была проведена в двухфазной каталитической системе [165, 166]. Установлено благоприятное влияние каталитических добавок полиэфира [18]-краун-6 на алкилирование пидола и пиррола алкилгалогенидами в присутствии порошкообразного едкого кали [167].

Мацояном с сотр. показано [168], что N-алкилирование фенилгидразина алкилгалогенидами протекает гладко в отсутствие катализаторов и приводит к продуктам α-N-алкилирования с высокими выходами. Аналогично проведено α-N-алкилирование других гидразинов [169—174].

По сообщению Пехмана [175], при алкилировании фенилгидразина α-хлорбензальанилином получают два изомера N¹,N³-дифенилбензамидразона—продукта алкилирования β-атома азота исходного гидразина. Однако позже было установлено, что продукт, принятый Пехманом за изомер, оказался N²,N³-дифенилбензамидразоном, т. е. было доказа-

но, что алкилирование происходит как по α -, так и по β -атому азота [176].



С этими данными согласуются результаты работы [177], где показано, что алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе приводит к продуктам α - и β -N-алкилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Мартirosян, А. Ц. Малхасян, Л. В. Асратян, Э. М. Асатрян, Арм. хим. ж., 33, 370 (1980).
2. Г. О. Торосян, С. Л. Параян, Арм. хим. ж., 34, 351 (1981).
3. Д. Крам, Основы химии карбонильных соединений, Изд. «Мир», М., гл. 1, 1967.
4. P. L. Greger, J. Am. Chem. Soc., 89, 2500 (1967).
5. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, J. Org. Chem., 35, 262 (1970).
6. P. E. Pfeffer, E. Kinsel, L. S. Silbert, J. Org. Chem., 37, 1256 (1972).
7. P. L. Greger, J. Am. Chem. Soc., 92, 1395 (1970).
8. Th. Cuveligny, H. Normant, C. r., C268, 1380 (1969).
9. M. W. Rathke, A. Lindert, J. Am. Chem. Soc., 93, 2318 (1971).
10. Th. Cuveligny, P. Hullot, M. Larcheveque, H. Normant, C. r., C278, 1105 (1974).
11. R. E. Rudt, J. S. Griffiths, K. N. McGrath, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 38, 1668 (1973).
12. Th. Cuveligny, P. Hullot, M. Larcheveque, H. Normant, C. r., C279, 569 (1974).
13. L. Lochmann, D. Lim, J. Organometal. Chem., 50, 9 (1973).
14. D. S. Watt, Tetrah. Lett., 1974, 707.
15. C. Boçh, D. Martens, Angew. Chem., 94, 768 (1972).
16. S. S. Kulp, J. Molnar, P. J. Miller, S. T. Harman, J. Org. Chem., 36, 2203 (1971).
17. Th. Cuveligny, P. Hullot, M. Larcheveque, J. Organometal. Chem., 53, 36 (1973).
18. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, E. A. Kinsel, Tetrah. Lett., 1973, 1163.
19. R. J. Gregge, J. L. Herrmann, C. S. Ree, J. E. Richman, R. H. Schlessinger, Tetrah. Lett., 1973, 2425.
20. J. L. Herrmann, R. H. Schlessinger, Tetrah. Lett., 1973, 2429.
21. J. L. Herrmann, G. R. Kleczykowski, R. H. Schlessinger, Tetrah. Lett., 1973, 2433.
22. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, J. M. Chirinko, J. Org. Chem., 37, 451 (1972).
23. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, Tetrah. Lett., 1970, 699.
24. P. Gefelln, L. Lochman, J. Stehlicek, Collect. Czech. Chem. Comm., 38, 1339 (1973).
25. B. Angelo, Bull. Soc. chim. Fr., 1970, 1848.
26. T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, Aust. J. Chem., 27, 2205 (1974).
27. K. Suga, S. Watanabe, T. Fujita, Aust. J. Chem., 25, 2393 (1972).
28. B. Angelo, H. Normant, Изв. хим. Бълг. АН, 8, 5 (1972).
29. M. D. Rausch, A. J. Sernelli, J. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 13, 684 (1972).
30. S. Kamata, S. Uyeo, N. Haga, W. Nagata, Synth. Commun., 3, 265 (1973).
31. R. B. Moffet, B. D. Aspergren, J. Am. Chem. Soc., 79, 4462 (1957).
32. O. Martensson, E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 14, 1129 (1960).
33. O. Martensson, E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 15, 1026 (1961).
34. H. L. Needles, R. E. Whitfield, J. Org. Chem., 31, 989 (1966).
35. P. G. Gassman, B. L. Fox, J. Org. Chem., 31, 982 (1966).
36. W. Suerow, M. Stoplanka, D. Winkler, Chem. Ber., 105, 1621 (1972).
37. J. D. Taylor, G. B. Trimltsis, T. Hudlicky, J. F. Wolfe, J. Org. Chem., 38, 1236 (1973).
38. H. Normant, Th. Cuveligny, Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1866.
39. M. Makosza, Tetrah., 24, 175 (1968).

40. N. A. Smith, R. L. Bissel, W. C. Kenyon, J. W. MacLlarence, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 36, 212 (1971).
41. H. Normant, Th. Cuvigny, Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1881.
42. M. Makosza, M. Jawdosluk, Chem. Comm., 1970, 648.
43. A. Г. Чугаев, Д. В. Иоффе, ЖОрХ, 3, 85 (1967).
44. D. N. Crouse, D. Seebach, Chem. Ber., 101, 3113 (1968).
45. T. Durst, R. Van Den Elzen, R. Legault, Can. J. Chem., 52, 3206 (1974).
46. R. L. Gay, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 89, 1647 (1967).
47. Th. Cuvigny, H. Normant, C. r., C285, 245 (1967).
48. S. Brenner, M. Bovete, Tetrah. Lett., 1974, 1377.
49. S. N. Huckin, L. Weller, J. Am. Chem. Soc., 96, 1082 (1974).
50. S. N. Huckin, L. Weller, Can. J. Chem., 52, 1343 (1974).
51. J. C. Deperay, Y. Le Merrer, Tetrah. Lett., 1974, 2751.
52. M. W. Rathke, D. Sullivan, Tetrah. Lett., 1972, 4249.
53. M. Sabbatini, E. Cesarotti, M. Pilzotti, Bull. Chim. farm., 117, 325 (1978).
54. А. Добрен, М. Христова, Ц. Чолакова, Х. Иванков, Годишн. Софиск. ун-т., Хим. фак., 70, 201 (1978); РЖХ, 1980, 13Ж283.
55. G. Bram, T. Fillebeen-Khan, Chem. Comm., 1979, 522.
56. G. Bram, T. Fillebeen-Khan, N. Geneghty, Synth. Comm., 10, 279 (1980).
57. D. M. Bailey, G. G. Degrazia, Tetrah. Lett., 1970, 633.
58. M. Makosza, B. Ludwikow, Angew. Chem., 86, 744 (1974).
59. M. Makosza, B. Serafinowa, Roszn. Chem., 33, 1805 (1965).
60. M. Makosza, Th. Goetzen, Roszn. Chem., 46, 1239 (1972).
61. M. Makosza, E. Blalecke, M. Ludwikow, Tetrah. Lett., 1972, 2391.
62. M. Makosza, B. Serafinowa, T. Bolewska, Roszn. Chem., 42, 817 (1968).
63. Th. Cuvigny, H. Normant, Bull. Soc. chim. Fr., 1968, 4990.
64. H. J. Arpe, I. Reupold, Angew. Chem., 84, 767 (1972).
65. A. Г. Чугаев, Д. В. Иоффе, ЖОрХ, 4, 814 (1968).
66. W. J. Greenlee, D. Taub, A. A. Patchett, Tetrah. Lett., 1978, 3999.
67. G. H. Posner, Angew. Chem., 90, 527 (1978).
68. A. McKillop, D. W. Young, Synthesis, 1979, 481.
69. G. L. Isele, A. Lüttringhaus, Synthesis, 1971, 266.
70. W. J. Genster, F. J. Frank, S. K. Dheer, J. W. Luuher, J. Org. Chem., 36, 4102 (1971).
71. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 8, 81 (1955).
72. A. Kozlars, S. Zawadzki, A. Zwierzak, Synthesis, 1978, 527.
73. Ю. Н. Рожинский, В. Л. Лобенская, Авт. свид. СССР № 667547 (1978), Бюлл. изобр. № 22 (1979).
74. P. Brehme, Synthesis, 1976, 113.
75. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Аспирян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
76. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Д. Г. Рафаэлян, Т. Р. Меликян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 772 (1980).
77. С. И. Бурмистров, Л. Г. Романовская, С. В. Винникова, Вопр. химии и хим. техн., Респ. межвед. научн. тех. сб., 1978, 44.
78. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 228 (1981).
79. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
80. L. A. Pagnette, J. P. Freeman, M. J. Wyvrat, J. Am. Chem. Soc., 93, 1261 (1971).
81. E. J. Corey, H. König, T. H. Lowry, Tetrah. Lett., 1962, 515.
82. D. J. Cram, T. A. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 89, 4651 (1967).
83. T. Durst, Tetrah. Lett., 1971, 4171.
84. Gr. Brit. Patent 1057664 (1967).
85. M. Prochazka, M. Palecek, Collect. Czech. Chem. Comm., 31, 3744 (1966).
86. R. C. Krug, J. A. Rigney, G. H. Tichelaar, J. Org. Chem., 27, 1305 (1962).
87. Е. В. Полунин, Н. Н. Закс, А. М. Моисеенков, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 641.
88. G. Yehiel, Tetrah. Lett., 1977, 4521.

89. W. E. Truce, K. R. Buser, J. Am. Chem. Soc., 76, 4651 (1954).
90. E. M. Kalser, C. R. Hauser, Tetrah. Lett., 1967, 3341.
91. W. E. Truce, C. R. Robbins, E. M. Krelde, J. Am. Chem. Soc., 88, 4027 (1966).
92. Y. Shirota, T. Nagai, N. Tokura, Tetrah. Lett., 1967, 3299.
93. R. L. Shiner, H. C. Struck, W. J. Jorison, J. Am. Chem. Soc., 52, 2060 (1930).
94. H. D. Becker, G. A. Russel, J. Org. Chem., 28, 1896 (1963).
95. H. D. Becker, J. Org. Chem., 29, 2891 (1964).
96. C. R. Hauser, T. M. Harris, J. Am. Chem. Soc., 81, 1154 (1959).
97. E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., 87, 1345 (1965).
98. L. Field, J. W. McFarland, J. Am. Chem. Soc., 75, 5582 (1953).
99. L. Field, E. T. Boyd, J. Org. Chem., 29, 3273 (1964).
100. B. Koutek, L. Pavlickova, M. Soucek, Collect. Czech. Chem. Comm., 38, 3872 (1973).
101. F. Cooke, P. Magnus, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1976, 519.
102. R. T. Landury, R. W. Erwin, Tetrah. Lett., 1978, 2675.
103. A. T. Бабаян, М. Г. Инджукян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).
104. E. M. Kalser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 93, 4237 (1971).
105. F. H. Rash, S. Boatman, C. R. Hauser, Chem. and Ind., 1966, 1267.
106. J. Collniski, A. Jonczyk, M. Makosza, Synthesis, 1979, 461.
107. A. Jonczyk, T. Pytlewski, Synthesis, 1978, 883.
108. M. Hanack, K. Lapling, Tetrah. Lett., 1977, 4493.
109. M. Yamamoto, Chem. and Ind. Chem., 1978, 771.
110. L. W. Christensen, J. M. Seaman, W. E. Truce, J. Org. Chem., 38, 2243 (1973).
111. E. M. Kalser, R. D. Beard, C. R. Hauser, J. Organometal. Chem., 59, 53 (1973).
112. W. Chodkewicz, P. Cadot, C. r., C243, 280 (1956).
113. K. Ogura, G. I. Tsuchihashi, Tetrah. Lett., 1971, 3151.
114. G. I. Tsuchihashi, K. Ogura, Int. J. Sulfur. Chem., 42, 224 (1972).
115. G. Schill, P. R. Jones, Synthesis, 1974, 117.
116. K. Ogura, G. I. Tsuchihashi, Tetrah. Lett., 1972, 1383.
117. K. Ogura, G. I. Tsuchihashi, Tetrah. Lett., 1972, 2681.
118. G. I. Tsuchihashi, Sh. Irtuchizima, M. Ishiboshi, Tetrah. Lett., 1972, 4605.
119. P. A. Grieco, C. S. Pogonowski, J. Org. Chem., 39, 732 (1974).
120. J. E. Biellmann, J. J. Vicent, Tetrah. Lett., 1974, 2915.
121. N. K. Sharma, E. Jung, T. Darst, Tetrah. Lett., 1973, 2863.
122. R. Weissgerber, Ber., 44, 1436 (1911).
123. R. Weissgerber, Ber., 42, 569 (1909).
124. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 204.
125. L. Meurling, Acta Chem. Scand., 28, 295 (1974).
126. Э. Мыттус, Т. Иломес, Уч. зап. Тартус. ун-та, 1972, 82.
127. О. Г. Акперов, Ш. Т. Ахмедов, ЖОрХ, 7, 1938 (1971).
128. J.-A. Cautner, M. Mlocque, H. Muskowitz, J. Blanc-Quenne, Ann. pharmac. Fr., 26, 505 (1968).
129. M. Makosza, Bull. Acad. Polon., sci., Ser. sci. chim., 15, 165 (1967).
130. H. Gilman, R. V. Young, J. Org. Chem., 1, 315 (1936).
131. O. Yu. Okhlobystin, L. I. Zakharian, J. Organometal. Chem., 3, 257 (1965).
132. O. F. Beumel, R. F. Harris, J. Org. Chem., 30, 814 (1965).
133. T. M. Panajotov, M. V. Bozilova, J. Organometal. Chem., 105, 281 (1976).
134. Г. Эллингтон, В. Макрае, Успехи органической химии, Изд. «Мир», М., том 4, 1966, стр. 239.
135. E. Negishi, M. J. Idacavage, F. DiPasquale, A. J. Silveira, Tetrah. Lett., 1979, 1585.
136. I. Kuwajima, E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 97, 3257 (1975).
137. H. O. House, W. G. Liang, P. D. Weeks, J. Org. Chem., 39, 3102 (1974).
138. W. H. Puterbaugh, R. L. Readshaw, J. Am. Chem. Soc., 82, 3635 (1960).
139. M. Narisada, F. Watanabe, J. Org. Chem., 38, 3887 (1973).
140. E. Buschmann, B. Zeeh, Ann. Chem., 1979, 1585.
141. A. Jonczyk, B. Serafinowa, M. Makosza, Tetrah. Lett., 1971, 1351.

142. *M. Makosza*, Pure and Appl Chem., 43, 439 (1975).
143. *M. Yoshimoto, N. Isida, T. Hiraoaka*, Tetrah. Lett., 1973, 39.
144. *Л. Н. Сивова, Н. А. Сивос, Р. А. Грачева, В. М. Потанов*, ЖОрХ, 14, 791 (1978).
145. *Th. Cuvigny, H. Normant*, Bull. Soc. chim. Fr., 1970, 3976.
146. *Th. Cuvigny, J. F. Le Borgne, M. Larcheveque, H. Normant*, J. Organometal. Chem., 70, 5 (1974).
147. *G. R. Kleczykowski, R. H. Schlessinger, R. B. Sulshy*, Tetrah. Lett., 1976, 597.
148. *J. E. Arrowsmith, M. J. Cook, D. J. Hardstone*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1979, Part 1, 2364.
149. *Th. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant*, С. г., C277, 511 (1973).
150. *Th. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant*, Ann. Chem., 1975, 719.
151. *M. Larcheveque, A. Debal, Th. Cuvigny*, С. г., C280, 889 (1975).
152. *M. Larcheveque, G. Valtte, Th. Cuvigny, H. Normant*, Synthesis, 1975, 256.
153. *А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
154. *Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. ж., 34, 34 (1981).
155. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Т. А. Азиян*, ДАН Арм ССР, 31, 79 (1960).
156. *S. Kyoichi, W. Shoji, Pan Tsu Pay, F. Tsutomu*, Chem. and Ind., 1969, 78.
157. *S. Kyoichi, W. Shoji, F. Tsutomu, Pan Tsu Pal*, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 3606 (1969).
158. *R. Jean, B. Jean*, С. г. Acad. Sci., C270, 358 (1970).
159. *В. И. Соколов, А. Ф. Пожарский, Б. И. Ардашев*, ХГС, 1973, 967.
160. *H. Normant, Th. Cuvigny*, Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1886.
161. *R. A. W. Johnstone, D. W. Payllng, C. Thomas*, J. Chem. Soc., 1969C, 2223.
162. *O. Rozne*, Rept. Forsvar. forskningsinst, 1973, 62.
163. *S. Ioshitaki*, Sci. Repts. Iokohama Nat. Univ., 1972, Sec. 1, 43.
164. *Н. Н. Суворов, Ю. И. Смушкевич, В. С. Вележеев, В. С. Рожков, С. В. Симаков*, ХГС, 1976, 191.
165. *V. Bocchi, G. Gasnati, A. Dossena, F. Villani*, Synthesis, 1976, 414.
166. *H. Heaney, S. V. Ley*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, Part 1, 499.
167. *E. Santantello, S. Farachi, F. Ponti*, Synthesis, 1979, 617.
168. *Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацюян*, Арм. хим. ж., 23, 61 (1970).
169. *С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Э. В. Овакимян*, Арм. хим. ж., 22, 80 (1969).
170. *Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацюян*, Арм. хим. ж., 23, 180 (1970).
171. *Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацюян*, Арм. хим. ж., 23, 640 (1970).
172. *Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, М. Г. Восканян, С. Г. Мацюян*, Арм. хим. ж., 24, 1027 (1971).
173. *Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Г. А. Элиазян, С. Г. Мацюян*, Арм. хим. ж., 24, 743 (1971).
174. *Э. Г. Дарбинян, А. С. Погосян, А. Х. Махмурян*, Арм. хим. ж., 34, 495 (1981).
175. *H. Pechmann*, Ber., 28, 2362 (1895).
176. *R. R. Nellson, I. W. I. Heathlle, L. R. Newlands*, Chem. Rev., 70, 151 (1970).
177. *А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 33, 152 (1980).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ЖИДКОФАЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНА И 1-ХЛОР-3-МЕТИЛ-2-БУТЕНА

Г. Г. МКРЯН, С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 XI 1980

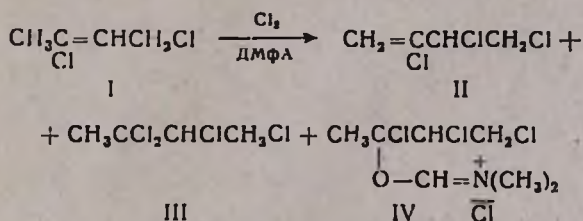
Изучено хлорирование 1,3-дихлор-2-бутена в диметилформамиде (ДМФА) и 1-хлор-3-метил-2-бутена в ДМФА и CCl_4 в присутствии каталитических добавок свободнорадикального ингибитора или ДМФА. Показано, что при хлорировании в ДМФА наряду с продуктами аддитивного и аномального присоединения хлора образуются также продукты сопряженного хлорирования. Исследованы некоторые превращения продуктов сопряженного хлорирования.

Табл. 2, библиографических ссылок 10.

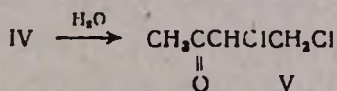
Ранее было показано [1], что при хлорировании 1,3-дихлор-2-бутена (I) в неполярной среде применение добавок свободнорадикальных ингибиторов существенно влияет на направление реакции, повышая выход продукта реакции Львова—2,3,4-трихлор-1-бутена (II), до 92% (выход 1,2,3,3-тетрахлорбутана III составляет всего 5—7%).

В продолжение этих исследований нами осуществлено хлорирование I в ДМФА.

Установлено, что при молярном соотношении I: хлор: ДМФА 1:1:4 в интервале $-40 \div +10^\circ$ наряду с хлоридами II и III получает продукт сопряженного хлорирования—хлористый N,N-диметил-3-(1,2,3-трихлорбутаноксиметил)иммоний (IV) (табл. 1).

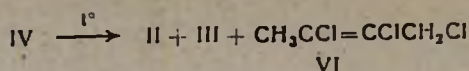


Из-за гигроскопичности выделить IV в индивидуальном виде не удалось. О строении и выходе IV судили по продукту его гидролиза—3,4-дихлорбутан-2-ону (V).



Как видно из данных табл. 1, протеканию сопряженного хлорирования способствует понижение температуры. Наибольший выход V получается при непосредственном взаимодействии с комплексом ДМФА· Cl_2 [2].

Термическое расщепление иммониевой соли IV приводит к образованию 38,4% II, 11% *цис*- и 0,7% *транс*-1,2,3-трихлор-2-бутенов (VI), а также 40,6% III (ГЖХ).



В смеси продуктов термического расщепления соли обнаружено небольшое количество V и 3-хлор-3-бутен-2-она (VII) (5 и 4,3%, соответственно), образование которых можно объяснить частичным гидролизом IV в V влагой воздуха и его дальнейшим превращением в VII.

Правильность этого предположения нами доказана экспериментально.

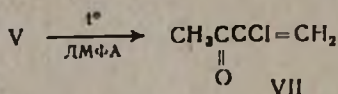


Таблица 1

Хлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (I) в ДМФА
(1 : хлор : ДМФА, 1 : 1 : 4)

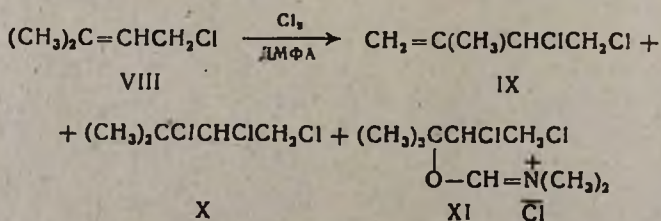
Температура реакции, °C	Выход продуктов реакции, %		
	V*	II	III
+ 5 ÷ +10	19	21	51
— 5 ÷ 0	28	24	35
— 20 ÷ —15	29	27	30
— 30 ÷ —25	34	25	32
— 40 ÷ —35	39	18	29
— 40 ÷ —35**	51	24	18

* Продукт гидролиза IV.

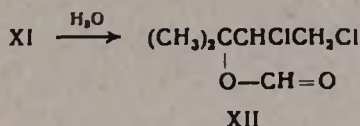
** Хлорирующий агент—комплекс ДМФА с хлором.

Изучено также хлорирование 1-хлор-3-метил-2-бутена (VIII) (табл. 2). Показано, что в неполярной среде (CCl_4) в интервале $-30 \div +20^\circ$ в присутствии свободнорадикальных ингибиторов имеет место только аномальное присоединение с образованием 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена (IX), в присутствии же каталитических добавок ДМФА в CCl_4 в интервале $\pm 20^\circ$ продукт аддитивного присоединения—1,2,3-трихлор-3-метилбутан (X), получается лишь с выходом 10,5%.

При осуществлении хлорирования в растворе ДМФА установлено, что наряду с IX и X образуется продукт сопряженного хлорирования—хлористый N,N-диметил-3-(1,2-дихлор-3-метилбутаноксиметилен)имоний (XI).



Выход и строение XI определяли по продукту его гидролиза— 3-формокси-3-метил-1,2-дихлорбутану (XII).



При гидролизе иммониевой соли наряду с XII получается 5—9% 2-формокси-3-метил-1,3-дихлорбутана (XIII), образующегося в результате сопряженного хлорирования продукта перегруппировки VIII— 3-хлор-3-метил-2-бутена (XIV), являющегося неизбежной примесью в исходном VIII (7—8%) [3].

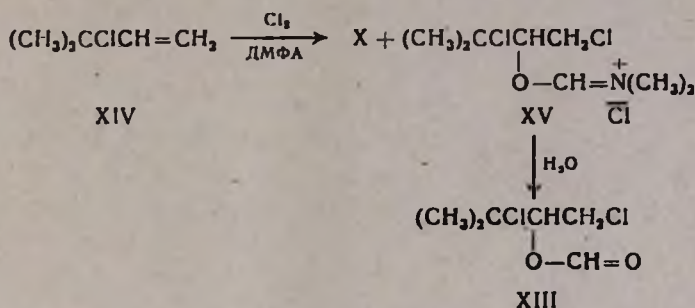


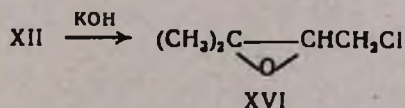
Таблица 2
Хлорирование 1-хлор-3-метил-2-бутена (VIII)
в ДМФА (VIII : хлор : ДМФА, 1 : 1 : 4)

Температура, °C	Выход продуктов реакции, %			
	XII*	XIII*	IX	X
+ 5 ÷ +10	18	6	34	20
— 5 ÷ 0	19	5	33	20
—15 ÷ —10	20	4	40	22
—35 ÷ —30	20	5	49	17
—40 ÷ —35**	22	6	55	11

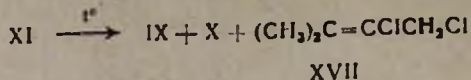
* Продукты гидролиза XI и XV.

** Хлорирующий агент—комплекс ДМФА с хлором.

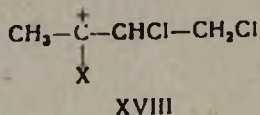
Действием едкого кали на XII получен 1-хлор-2,3-эпокси-3-метилбутан (XVI) с 84% выходом.



Термическое расщепление иммониевой соли XI приводит, согласно ГЖХ, к IX, X и 1,2-дихлор-3-метил-2-бутену (XVII) в соотношении 42 : 9 : 49.



Сравнение результатов хлорирования I, VIII и термического разложения IV, XII, приводящего во всех случаях к образованию смеси хлоридов с преобладанием продуктов аномального присоединения, даёт основание предположить, что обе реакции протекают через промежуточное образование карбкатионов (XVIII)



где X = Cl или CH₃

которые, согласно механизму Ингольда---Тищенко [4], в конечном счете приводят к продуктам как аномального, так и аддитивного хлорирования. Различные составы полученных продуктов при хлорировании I, VIII и термическом расщеплении можно объяснить различными условиями стабилизации вышеуказанных карбкатионов.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографе «Цвет-102» с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий, скорость 60—65 мл/мин, l = 3000 мм, d = 3 мм. Насадка: 4% апиезон L и 4% карбовакс 20М на целите 545. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60».

а) Хлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (I) в ДМФА. В раствор 62,5 г (0,5 моля) I и 146 г (2 моля) ДМФА при —40÷—35° пропускали 35,5 г (0,5 моля) хлора в течение 1,5 ч. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до —10° сухим эфиром до полного высаждения иммониевой соли IV. Наряду с IV высаживался и гидрохлорид ДМФА [5] (хлористый водород образуется при получении II). Для определения выхода IV смесь солей растворяли в охлажденной воде, т. е. гидролизовали IV в соответствующий кетон, который затем отделяли от водного слоя. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl₂. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 25,8 г (39,5%) V с т. кип. 53—55°/15 мм; n_D^{20} 1,4650 [6]. Эфирный раствор, полученный после высаждения иммониевой соли, дважды промывали водой, сушили над CaCl₂ и отгоняли эфир. Получено 12 г (18,4%) II с т. кип. 75—76°/42 мм, n_D^{20} 1,4913 [7]; 19,2 г (29,3%) III с т. кип. 92—95°/42 мм; n_D^{20} 1,4971 [7].

б) Хлорирование I комплексом ДМФА с хлором. В 73 г (1 моль) ДМФА при —40÷—35° подавали 17,6 г (0,25 моля) хлора в течение 45 мин, затем полученный раствор [2] при помощи охлаждаемой капельной воронки подавали при —40÷—35° в смесь 31,2 г (0,25 моля) I и 73 г (1 моль) ДМФА. Реакционную смесь обрабатывали аналогично

предыдущему. Получено 18,1 г (51,3%) V с т. кип. 53—55°/15 мм, 9,5 г (23,8%) II с т. кип. 75—76°/42 мм и 8,7 г (17,7%) III с т. кип. 92—95°/42 мм.

в) *Термическое расщепление IV*. 88,7 г (0,33 моля) IV (содержание соли определяли по количеству продукта гидролиза) нагревали при 85—90° 1 ч. Реакционную смесь сливали в воду, органический слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 . После удаления эфира получено 58,3 г смеси, которая по ГЖХ, содержит 38,4% II, 11% *цис*- и 0,7% *транс*-VI, 40,6% III, 5% V и 4,3% VII.

г) *Получение VII*. Смесь 8 г (0,056 моля) V и 29,2 г (0,2 моля) ДМФА нагревали при 85—90° 1 ч. После 2-кратной промывки водой и экстрагирования водного слоя эфиром получено 1,9 г (35%) VII с т. кип. 46—46,5°/50 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,1283 [8], а также 3,4 г (63%) непрореагировавшего V.

д) *Хлорирование 1-хлор-3-метил-2-бутена (VIII) в присутствии свободнорадикального ингибитора (трет-бутилпирокатехина)*. В смесь 52,2 г (0,5 моля) VIII, 1,3 г (2%) трет-бутилпирокатехина и 154 г (1 моль) CCl_4 при +10° подавали 35,5 г (0,5 моля) хлора в течение 5 ч. После удаления растворителя получили 67,3 г (96,7%) IX с т. кип. 63—64°/50 мм; n_D^{20} 1,4713; d_4^{20} 1,1256 [9].

В интервале $-30 \div +20^\circ$ выход IX также не ниже 90%, добавка ингибитора — гидрохинона, приводит к аналогичным результатам.

е) *Хлорирование VIII в CCl_4 в присутствии каталитических количеств ДМФА*. В раствор, содержащий 23 г (0,2 моля) VIII, 154 г (1 моль) CCl_4 и 0,5 г (3%) ДМФА, пропускали 16 г (0,2 моля) хлора в течение 30 мин. Смесь дважды обрабатывали водой и отгоняли CCl_4 . Получено 33,2 г сырья, который, согласно ГЖХ, содержит IX и X в соотношении 88 : 10,5

ж) *Хлорирование VIII в растворе ДМФА*. В 52,2 г (0,5 моля) VIII и 146 г (2 моля) ДМФА при $-35 \div -30^\circ$ подавали 35,5 г (0,5 моля) хлора в течение 1,5 ч. Реакционную смесь обрабатывали аналогично (а), гидрохлорид ДМФА и соль XI растворяли в воде, отделяли XII, по которому определяли выход XI. Получено 32,5 г (49%) IX с т. кип. 63—64°/50 мм; n_D^{20} 1,4712 [9], 11,6 г (17,5%) X с т. кип. 76,5°/20 мм; n_D^{20} 1,4748 [9], а также 14,1 г (21,3%) XII с т. кип. 69,5—71°/3 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,2648. Найдено %: C 38,52; H 5,91; Cl 38,76. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: C 38,9, H 5,5; Cl 38,3. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750 (C=O), 1160 (R—O—C).

з) *Хлорирование VIII комплексом ДМФА с хлором*. Аналогично (б) в 73 г (1 моль) ДМФА при $-40 \div -35^\circ$ пропускали 17,6 г (0,25 моля) хлора. Полученный комплекс [2] при такой же температуре прикапывали в раствор 26,1 г (0,25 моля) VIII в 73 г (1 моль) ДМФА. Получено 15,9 г (55%) IX, 4,9 г (11,2%) X и 10,3 г (22,3%) XI.

и) *Получение 1-хлор-2,3-эпокси-3-метилбутана (XVI)*. К 12,3 г (0,22 моля) 20% водного раствора КОН прикапывали 37 г (0,2 моля) XII. Смесь перемешивали при $-40 \div -45^\circ$ 1 ч. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром и сушили над CaCl_2 . После отгонки

эфира остаток перегоняли. Получено 20,2 г (84%) XVI с т. кип. 118—120°/680 мм; n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 1,0447. Найдено %: С 51,17; Н 7,75; Cl 28,86. C_6H_9ClO . Вычислено %: С 49,7; Н 7,4; Cl 29,4. Эпоксидному молекулу в ИК спектре соответствуют поглощения в области 1150 и 1280 cm^{-1} , в ПМР спектре XVI наблюдаются дублет от $-CH_3$ в области 1,28 м. д. и сигналы от $-CH-$ и $-CH_2-$ в области 2,9—3,45 м. д.

к) Термическое расщепление XI. 51,8 г (0,28 моля) XI нагревали при 110—115° 40—45 мин, реакционную смесь обрабатывали аналогично (в). Получили 40,2 г сырья, который, согласно ГЖХ, содержит хлориды IX, X и XVIII в соотношении 42 : 9 : 49. XVIII получен по [10].

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ՀԱՊՈԳԵՆԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

1. 1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ԵՎ 1-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Գ. ՄԿՐԻԱՆ, Ս. Կ. ԱԿՈՊԻԱՆ ԵՎ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլոր-2-բուտենի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում (ԴՄՖԱ) և 1-քլոր-3-մեթիլ-2-բուտենինը՝ ԴՄՖԱ-ում և CCl_4 -ում (կատալիտիկ քանակությամբ ազատ ռադիկալային ինհիբիտորի կամ ԴՄՖԱ-ի առկայությամբ)։ Ցույց է տրված, որ ԴՄՖԱ-ում քլորացման ժամանակ քլորի ադիտիվ և անոմալ միացման արգասիքների հետ միասին առաջանում են նաև զուգորդված քլորացման արգասիքներ։ Ուսումնասիրված են ստացված զուգորդված քլորացման արգասիքների որոշ փոխարկումները։

INVESTIGATION OF LIQUID-PHASE HALOGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

1. LIQUID-PHASE CHLORINATION OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENE AND 1-CHLORO-3-METHYL-2-BUTENE

G. G. MKRIAN, S. K. AKOPIAN and G. T. MARTIROSIAN

The chlorination of 1,3-dichloro-2-butene in dimethylformamide (DMFA) and 1-chloro-3-methyl-2-butene in DMFA and CCl_4 (in the presence of catalytic amounts of free-radical inhibitor or DMFA) has been studied. It has been shown that on chlorination in DMFA conjugated chlorination products are formed together with chlorine abnormal and additive addition products. Some conversions of the conjugated chlorination products have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Капелян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 17, 1975 (1981).
2. С. К. Акопян, В. А. Петросян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 34, 28 (1981).
3. K. Redecker, W. Vogt, Пат, ФРГ № 2538636 (1978).
4. И. В. Бодриков, Э. С. Смолян, Усп. хим., 35, 853 (1966).
5. Paul Ram Chand, B. R. Sreenathan, Ind. J. Chem., 9, 382 (1966).
6. J. G. FarbenInd, Пат. США № 2173066 (1938).
7. W. H. Carothers, C. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1628 (1933).
8. А. А. Петров, ЖОХ, 10, 824 (1940).
9. A. J. Ultee, Rec. Trav. Chim., 68, 125 (1949).
10. Р. А. Казарян, Э. Е. Капелян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 12, 1665 (1976).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I.XXXV. ХЛОРФЕНИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Л. Г. ГРИГОРЯН, Л. М. ГЕВОРГЯН, В. О. БАБАЯН, Г. А. ПАНОСЯН,
А. Б. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

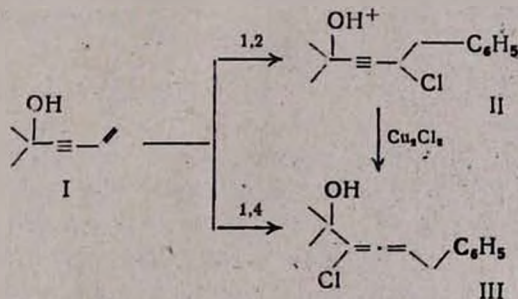
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VII 1981

Установлено, что реакция хлорфенилирования диметилвинилэтинилкарбинола с фенилдиазонихлоридом зависит от pH среды. Однако во всех случаях преобладает продукт присоединения по двойной связи.

Библ. ссылок 5.

Сопряженные ениновые системы кратных связей характеризуются рядом особенностей, из которых наиболее важной является их повышенная реакционная способность и склонность в зависимости от природы атакующего агента реагировать преимущественно как по отдельным кратным связям, так и по всей системе в целом [1]. Среди реакций присоединения к енинам наименее исследовано их галогенариллирование, причем имеющиеся данные часто противоречивы. Так, одни утверждают, что хлорариллирование енинов протекает по двойной связи [2, 3], другие — что имеет место 1,4-присоединение [4]. Сообщается также о том, что галогенариллирование ениновых карбинолов протекает в основном по двойной связи [5]. В связи с вышеизложенным нам казалось целесообразным изучить реакцию диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) с фенилдиазонихлоридом, а также проследить за влиянием среды на направление присоединения. Как показали опыты, хлорариллирование диметилвинилэтинилкарбинола I протекает по двойной связи с образованием ацетиленового хлоркарбинола II и по положениям 1,4 приводя к алленовому хлорспирту III.

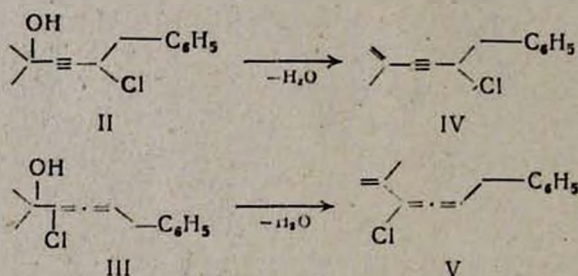


Региоселективность присоединения во многом зависит от pH среды. Если в сильноокислых средах основным продуктом реакции является продукт 1,2-присоединения (соотношение II: III 2:1, по ГЖХ), то при переходе к слабокислой и нейтральной средам доля продукта 1,2-присоединения сильно увеличивается, и соотношение II: III = 1:1 и 4:1, соответственно. Интересно, что в щелочной среде региоселективность процесса снова уменьшается (соотношение II: III 2:1).

Строения II и III установлены при помощи ИК, ПМР и масс-спектров, причем спектральные характеристики как отдельных изомеров, так и входящих в них функциональных групп определены после снятия спектров чистых изомеров, полученных путем разделения смеси при помощи колоночной хроматографии. Для достоверности чистые изомеры сопоставлены с их смесью при помощи ТСХ. Так, в спектре ПМР II наблюдается триплетный сигнал протона CHCl группы при $\delta=4,63$ м. д. с $J=7,0$ Гц и дублетный сигнал протонов CH_2 группы при $\delta=3,16$ м. д., тогда как в спектре ПМР III при $\delta=5,76$ м. д. наблюдается триплетный сигнал с интегральной интенсивностью 1H, характерный для протона алленовой группы. В ИК спектрах II обнаружены валентные колебания тройной связи (2250 см^{-1}) и частота в области $3350\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, характерная для ассоциированной гидроксильной группы. Частота в области 3150 см^{-1} характеризует деформационные колебания третичной гидроксильной группы.

Установлено, что в присутствии солей одновалентной меди ацетиленовый изомер II переходит в алленовый III. В ИК спектрах III обнаружены частоты в области 1950 и 3450 см^{-1} , характерные для алленовой и гидроксильной групп, соответственно.

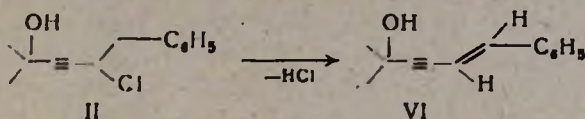
Изучен ряд превращений II и III, подтверждающих отнесенные к ним структуры. Показано, что хлорацетиленовый спирт II под действием серной кислоты отщепляет воду с образованием енинового хлорида IV, который в присутствии солей одновалентной меди подвергается анионотропной перегруппировке, превращаясь в еналленовый изомер V. Последний получен также путем дегидратации алленового хлорспирта III.



Сказанное подтверждается тем, что в спектре ПМР IV появляются сигналы при $\delta=1,78$, $5,17$ и $5,22$ м. д. соответственно, характерные для протонов CH_3 группы при двойной связи и концевой винильной группы. Изомеризация IV в V сопровождается появлением в спектре ПМР V сигналов при $\delta=5,74$ и $3,40$ м. д., характерных для $=\text{CHCH}_2$ группы, вместо сигналов при $4,68$ и $3,15$ м. д. в спектре ПМР IV. В ИК спектрах IV обнаружены полосы валентных колебаний двойной и тройной связей в сопряженной системе в областях 1620 и 2235 см^{-1} , V—полосы поглощений, характеризующие концевую винильную группу (880 см^{-1}), валентные колебания двойной связи (1620 см^{-1}) в сопряженных системах и поглощения алленовой группы в области 1950 и 1970 см^{-1} .

Выяснилось, что ацетиленовый хлорспирт II при нагревании в присутствии водно-спиртового раствора едкого натра дегидрохлорируется

в сининовый карбинол VI. Данные ПМР спектров VI показывают наличие смеси *цис*- и *транс*-изомеров и подтверждают *цис-транс* конфигурацию двойной связи в VI. Это подтверждается наличием в спектре ПМР VI двойного набора сигналов для протонов двух эквивалентных метильных групп и двух протонов при двойной связи (система типа АВ) с константами спин-спинового взаимодействия 12,3 и 16,4 Гц.



В ИК спектрах VI обнаружены полосы поглощения при 1615 и 2225 см^{-1} , характеризующие ацетиленовую и винильную группы в сопряженных системах; гидроксильную группу характеризует широкая полоса при 3350—3400 см^{-1} .

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах ИК-20 и ИК-10, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц). В качестве стандарта использовался ТМС. ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8М с катарометром (колонок наполнена 5% SE-30 на хроматонé N-AW 0,16—0,20 мм, обмытом кислотой, скорость He 60 мл/мин, $l=1$ м, $d=3$ мм, температура 175—180°). Колончатая хроматография проводилась на силикагеле Л (40—100 мк).

Хлорариллирование диметилвинилэтилкарбинола. а) К водно-ацетоновому раствору хлористой меди, приготовленному из 192 мл ацетона, 31 мл воды, 1 г оксида кальция, 13,2 г хлористой меди и 30 г ДМВЭК при перемешивании, постепенно прибавлен охлажденный раствор (4—5°) соли фенилдиазония, приготовленный из 36,5 г анилина, 120 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 76 мл воды и 50 г льда (рН среды 1). После прибавления 30—40 г раствора соли фенилдиазония наблюдалось интенсивное выделение азота в сосуде Тищенко. Перемешивание продолжено до полного прекращения выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 24 г (39, 3%) смеси по ГЖХ 1-фенил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина и 1-фенил-4-хлор-5-окси-5-метил-2,3-гексадиена в соотношении 2 : 1. Т. кип. 119—120°/1 мм, n_D^{20} 1,5460, d_4^{20} 1,088. Найдено %: Cl 16,07. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OCl}$ Вычислено %: Cl 15,95.

б) Аналогично предыдущему к водно-ацетоновому раствору, приготовленному из 13,2 г хлористой меди, 31 мл воды, 192 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 30 г ДМВЭК, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 36,5 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН среды 4—5). Перегонкой получено 40 г (60,5%) смеси II и III (1 : 1 по ГЖХ).

в) К водно-ацетоновому раствору, приготовленному из 13,2 г хлористой меди, 31 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 30 г ДМВЭК, при перемешивании добавлен раствор соли фенилдиазония,

приготовленный из 36,5 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда, нейтрализованный содой до нейтральной реакции (рН среды 7). Перегонкой получено 30,3 г (50,0%) смеси II и III (4 : 1 по ГЖХ).

г) К водно-ацетоновому раствору, приготовленному из 13,2 г хлористой меди, 31 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 30 г ДМВЭК, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 36,5 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда, нейтрализованный содой до слабощелочной реакции (рН среды 8,5—9). Перегонкой получено 41,3 г (61%) смеси II и III (2 : 1). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,40 с (6H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 2,50 ш (1H, OH), 3,16 д (2H, CH_2), 4,63 т (1H, CH) и 7,28 м (5H, C_6H_5).

Изомеризация 1-фенил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина (II) в 1-фенил-4-хлор-5-окси-5-метил-2,3-гексидиен (III). К 0,45 г хлористого аммония, 0,65 г монохлорида меди, 0,25 г меди, 2 мл конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,5 г (0,03 моля) смеси II и III (в соотношении 4 : 1). Реакционная смесь нагрета при 70° 10 ч, экстрагирована эфиром, промыта водой и высушена над безводным сульфатом магния. После перегонки получено 5 г (66%) смеси II и III (1 : 4 по ГЖХ), т. кип. 102—103°/1 мм, n_D^{20} 1,5330. Найдено %: Cl 16,10. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{OCl}$. Вычислено %: Cl 15,95. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,25 с (6H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 2,50 ш (1H, OH), 3,41 д (2H, CH_2), 5,76 д (1H, CH) и 7,24 м (5H, C_6H_5).

1-Фенил-2-хлор-5-метил-5-гексен-3-ин (IV). При перемешивании к 40 мл 50% серной кислоты по каплям прибавлено 11,5 г (0,05 моля) смеси II и III (4 : 1 по ГЖХ). Смесь нагрета при 65—70° 6 ч, экстрагирована эфиром, высушена над безводным сульфатом магния. Перегонкой получено 5,15 г (60%) IV с т. кип. 104—105°/1 мм, n_D^{20} 1,5519, d_4^{20} 1,0613. Найдено %: Cl 17,19. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 17,3. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,78 т (3H, CH_3), 3,15 д, (2H, CH_2), 4,68 т (1H, CH), 5,17 и 5,22 м (2H, $=\text{CH}$) и 7,21 м (5H, C_6H_5).

1-Фенил-4-хлор-5-метил-2,3,5-гексатриен (V). а) 9 г (0,04 моля) III по каплям добавлено к 45 г 75% серной кислоты. Смесь нагрета при перемешивании 7 ч на кипящей водяной бане, на следующий день экстрагирована эфиром, остаток высушен безводным карбонатом натрия, эфирный экстракт промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,6 г (56,3%) 1-фенил-4-хлор-5-метил-2,3,5-гексатриена (V) с т. кип. 120°/1 мм, n_D^{20} 1,5490. Найдено %: Cl 17,15. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 17,44.

б) К смеси 0,42 г хлористого аммония, 0,61 г хлористой меди и 0,25 г меди по каплям добавлено 7,3 г (0,03 моля) 1-фенил-2-хлор-5-метил-5-гексен-3-ина. Смесь при перемешивании нагревали до 70° 10 ч, экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,8 г (58%) V с т. кип. 120°/1 мм, n_D^{20} 1,5490. Найдено %: Cl 17,25. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 17,44. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,75 т (3H, CH_3), 3,40 д (2H, CH_2), 5,74 т (1H, CH), 5,15 и 5,25 м (2H, $=\text{CH}$) и 7,22 м (5H, C_6H_5).

1-Фенил-5-окси-5-метил-2-гексен-3-ин (VI). К 25—30% водно-спиртовому раствору едкого натра, приготовленному из 10 мл воды, 20 мл эти-

лового спирта и 10 г едкого натра, по каплям прибавлено 11,5 г (0,05 моля) II. Реакционная смесь нагрета при 100° 11—12 ч. Спирт удален, остаток экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,9 г (51 %) смеси *цис*- и *транс*-изомеров VI с т. кип. 108°/1 мм, n_D^{20} 1,5870. Найдено: %: С 82,5; Н 9,00. $C_{13}H_{14}O$. Вычислено %: С 82,91; Н 8,80. ПМР спектр, δ , м. д.: *цис*-1,53 с (6H, $(CH_3)_2$) 3,00 ш. (1H, OH), 5,64 и 6,53 мультиплет системы АВ (2H, =CH) и 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5). *транс*- 1,51 с (6H, $(CH_3)_2$), 3,00 ш (1H, OH), 6,10 и 6,83 мультиплет системы АВ (2H, =CH) и 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5).

ՉՀԱԴԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXV. ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԻՆՈՒ ՔԼՈՐԱՐԻԼԱՑՈՒՄԸ.

Լ. Գ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Լ. Մ. ԴԵՎՈՐԳԻԱՆ, Վ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,
Ն. Բ. ՍԱՐԴՍՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Հաստատվել է, որ դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի քլորֆենիլացումը կախված է միջավայրի pH-ից: Սակայն բոլոր դեպքերում գերակշռում է կրկնակի կապին միացման արգասիքը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXV. CHLOROARYLATION OF DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL

L. G. GRIGORIAN, L. M. GUEVORGIAN, V. O. BABAYAN,
G. A. PANOSSIAN, A. B. SARGSIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been established that the chlorophenylation of dimethylvinylethynylcarbinol depends upon the pH of the medium. However, the addition reaction product to the double bond predominates in all cases.

Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Մ. Օ. Բադանյան, Տ. Կ. Վարձպետյան, В сб. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
2. Пат. США 2657244; С. А. 48, 12800 (1954).
3. А. А. Домбровский, ДАН СССР, 111, 827 (1956); ЖОХ, 27, 3050 (1957).
4. Ю. И. Херузе, А. А. Петров, ЖОХ, 30, 2628 (1960); 31, 2659 (1961).
5. Л. Г. Григорян, Ф. А. Мартиросян, В. О. Бабалян, Сб. научн. тр. Арм. пединститута, Ереван, 1970, 23.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

II.* СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ХЕЛАТОВ Ni, Pd и Cu

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Т. С. ЭЛБАКЯН, Л. И. САГРАДЯН и В. А. МАТОСЯН

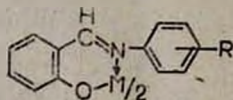
Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 II 1981

Путем введения сульфогруппы в анилиновый фрагмент салицилальдиминатов Ni, Pd и Cu получен ряд водорастворимых хелатов соответствующих металлов. Изучена каталитическая активность указанных соединений в водной среде на примере олигомеризации 3-метил-1-бутин-3-ола.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

С целью создания новых металлокомплексных катализаторов, работающих в водной среде, нами синтезированы водорастворимые хелатные соединения переходных металлов. При введении сульфогруппы в анилиновый фрагмент основания Шиффа хелатных соединений никеля, палладия и меди, полученных на основе салицилового альдегида, последние приобретают способность растворяться в воде.



- I. $R=n\text{-SO}_3\text{Na}$, $M=\text{Ni}$; II. $R=n\text{-SO}_3\text{H}$, $M=\text{Ni}$; III. $R=o\text{-SO}_3\text{H}$, $M=\text{Ni}$;
IV. $R=n\text{-SO}_3\text{Na}$, $M=\text{Pd}$; V. $R=o\text{-SO}_3\text{Na}$, $M=\text{Pd}$; VI. $R=n\text{-SO}_3\text{H}$, $M=\text{Cu}$

Хорошо растворяются в воде как сульфопроизводные хелатных соединений, так и их натриевые соли.

Синтез водорастворимых внутрикомплексных соединений переходных металлов можно проводить взаимодействием либо солей переходных металлов с основанием Шиффа, полученным из салицилового альдегида и соответствующего сульфопроизводного анилина, либо бис(салицилальдегида)металла с сульфированным анилином. Можно получить комплекс и прямым синтезом из трех исходных компонентов: соли металла, салицилового альдегида и соответствующего сульфоанилина.

Все вышеперечисленные водорастворимые комплексы исследованы методами ИК и УФ спектроскопии. В ИК спектрах комплексов I–VI наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям $\text{C}=\text{N}$ (1650), SO_3H (1050 , 1125), ароматического кольца (1025 , 1500 , 1600 см^{-1}). В исходных основаниях Шиффа колебания $\text{C}=\text{N}$ группы наблюдаются в области 1620 см^{-1} . При координации с металлом-комплексом

* Первое сообщение опубликовано в Арм. хим. ж. 34, 161 (1981).

сообразователем происходит сдвиг полосы поглощения в более высокочастотную область (1650 см^{-1}), что свидетельствует о превалировании дативной связи над донорно-акцепторной в образовании связи $M\cdots L$.

В ИК спектрах I—VI не наблюдается сдвига полос поглощения сульфогруппы по сравнению со свободным сульфированным основанием Шиффа. Это говорит о том, что сульфогруппа в координации с металлом не участвует.

Введение сульфогруппы не отражается также на общих УФ спектрах комплексов, они остаются аналогичными спектрам внутрикомплексных соединений, приведенных в работе [1].

Таблица 1

Олигомеризация 3-метил-1-бутин-3-ола на водорастворимых хелатных соединениях переходных металлов

Взято: 0,05 г катализатора, 5 мл ацетиленового спирта, 5 мл воды, соотношение Кт:добавка 1:1. Температура 90° , время реакции 2 ч

Катализатор	Добавка	Выход продуктов, %	Продукты
IV	—	6	линейн. тример
.	PPh_3	100	линейн. тример*
.	$P(C_4H_9)_3$	6	смолообразн. масса
.	$NH(C_2H_5)_2$	следы	.
.	$CuCl_2$	.	.
.	**RSH	.	.
.	$CS(NH_2)_2$	.	.
V	—	следы	линейн. тример
.	PPh_3	90	линейн. тример
II	—	нет	нет
.	PPh_3	.	.
.	$HN(C_2H_5)_2$	.	.
.	*** $HN(C_2H_5)_2$	80	31% цикл. тетрамера 70% димера
III	$NH(C_2H_5)_2$	—	—
.	*** $NH(C_2H_5)_2$	10	50% цикл. тетрамера, 50%
.	PPh_3	8	низкомолек. полимера линейн. олигомеры

* Выделение и идентификацию продуктов производили по [3] и [4].

** R = алкил— C_{11} — C_{12} , *** Опыт проводился в массе в отсутствие воды.

Синтезированные хелаты переходных металлов были использованы в качестве катализаторов олигомеризации алкинов на примере превращения ацетиленового спирта—3-метил-1-бутин-3-ола (табл. 1). Комплекс растворялся в воде и при перемешивании добавлялся ацетиленовый субстрат. Реакцию проводили при 90° . Как видно из таблицы, активными в превращении 3-метил-1-бутин-3-ола оказались комплексы палладия в присутствии трифенилфосфина, без которого ион Pd (II) восстанавливается, и после окончания реакции на фильтре остается порошок палладиевой черни. Каталитического превращения алкина не происходит. С целью предотвратить восстановление палладия было изучено

влияние целого ряда добавок к катализатору. Однако ни одна из использованных добавок не оказала действия, аналогичного трифенилфосфину. Последний, очевидно, оказывает оптимальное воздействие на комплекс, стабилизируя его. Кроме того, комплекс палладия в водной среде ведет процесс селективно—ацетиленовый спирт полностью превращается в линейный тример.

Сульфированные хелатные соединения никеля и меди в водной среде не ведут процесса олигомеризации. При проведении реакции в масле в случае никелевых катализаторов ацетиленовый спирт в присутствии диэтиламина превращается в смесь замещенного циклооктатетраена и низкомолекулярных олигомеров линейного строения.

Экспериментальная часть

Синтез водорастворимых хелатов

$Ni[N-(n-Na-Сульфобензил)салицилальдиминат]_2$ (I). 3 г (0,01 моля) перекристаллизованного $Ni(Salald)_2$ [2] нагревали до полного растворения в минимальном количестве метанола. К раствору добавляли 4,2 г (0,02 моля) натриевой соли сульфаниловой кислоты, растворенной в 10—15 мл воды. Смесь кипятили 4 ч, выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывали и промывали метанолом. Аналитические данные синтезированных хелатов приведены в табл. 2. Все синтезированные хелаты не плавятся и при температуре выше 350° разлагаются.

Таблица 2

Аналитические данные водорастворимых хелатов

Комплексы	Мол. масса	Цвет	Вычислено, %					Найдено, %				
			C	H	N	S	M	C	H	N	S	M
I	654,7	зелено-желтый	47,65	2,75	4,27	9,77	8,90	47,17	3,05	4,25	9,42	8,87
II	610,7	салатовый	51,08	3,27	4,53	10,43	9,60	50,43	3,84	4,66	10,24	9,43
III	610,7	светло-зеленый	51,08	3,27	4,58	10,48	9,60	51,23	3,08	3,18	9,31	9,70
IV	702,4	горчичный	44,42	2,56	3,98	9,11	15,10	45,11	2,34	4,02	8,91	15,30
V	702,4	светло-коричневый	44,42	2,56	3,98	9,11	15,10	44,92	2,31	3,65	9,36	15,20
VI	615,5	темно-зеленый	50,69	3,25	4,55	10,39	10,30	50,10	3,04	4,62	10,10	10,08

$Ni[N-(n-Сульфобензил)салицилальдиминат]_2$ (II). а) *Синтез основания Шиффа*. К 12,2 г (0,1 моля) салицилового альдегида в этиловом спирте добавляли 17,3 г (0,1 моля) сульфаниловой кислоты в воде. Смесь нагревали в течение часа, после охлаждения отфильтровывали осевший продукт. Кристаллы желтого цвета, т. разл. >350°, хорошо растворимы в горячей воде. Вычислено %: C 56,31; H 3,97; N 5,05; S 11,55. Найдено %: C 55,9; H 4,04; N 5,35; S 11,23.

б) *Получение комплекса*. 2,77 г (0,01 моля) полученного основания Шиффа, 0,9 г (0,05 моля) ацетата никеля в метаноле нагревали 4 ч на

бодяной бане. Реакционную смесь охлаждали и добавляли 0,6 г (0,01 моля) КОН в спирте, отфильтровывали. Фильтрат осаждали эфиром, выпавшие кристаллы салатого цвета отделяли, промывали и высушивали в вакууме.

$Ni[N-(o\text{-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$ (III). Смесь 2,37 г (0,01 моля) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 2,44 г (0,02 моля) салицилового альдегида и 3,46 г (0,02 моля) ортониловой кислоты растворяли в смеси спирта-вода (1 : 1) и добавляли 1,12 г (0,02 моля) КОН. Нагревали с перемешиванием 2 ч. Выделили кристаллический продукт светло-зеленого цвета.

$Pd[N-(p\text{-На-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$ (IV). К 3,26 г (0,01 моля) раствора K_2PdCl_4 , 3,9 г (0,02 моля) натриевой соли сульфаниловой кислоты в небольшом количестве воды добавляли раствор 2,44 г (0,02 моля) салицилового альдегида в этаноле и водный раствор 2,24 г (0,02 моля) КОН. Смесь нагревали с перемешиванием в течение часа. После охлаждения отфильтровывали продукт.

$Pd[N-(o\text{-На-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$ (V). Получен аналогично вышеописанному комплексу с использованием в качестве амина ортониловой кислоты.

$Cu[N-(n\text{-Сальфофенилсалицилальдиминат})]_2$ (VI). К водному раствору 0,55 г (0,002 моля) основания Шиффа, полученного из салицилового альдегида и сульфаниловой кислоты, как описано выше, добавляли 1,8 г (0,001 моля) ацетата меди, нагревали с перемешиванием в течение часа. После охлаждения добавляли водный раствор КОН. Кристаллический продукт выделяли из концентрированного водного раствора.

ԶԷԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

II. Ni-ի, Pd-ի եւ Cu-ի ջրո՞ւմ լՈՒՆԵԼԻ ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՆ ՈՒ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Դ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, Տ. Ս. ԷԼԲԱԿԻԱՆ, Լ. Ի. ՍԱԶՐԱԴԻԱՆ եւ Վ. Ա. ՄԱԹՈՍԻԱՆ

Ni-ի, Pd-ի և Cu-ի սալիցիլալդիմինատների անիլինային ֆրագմենտի մեջ սուլֆոխմբեր մտցնելու միջոցով ստացվել են նշված մետաղների ջրում լուծելի մի շարք խելատներ:

Ջրային միջավայրում ացետիլենային սպիրտի 3-մեթիլ-1-բուտին-3-օլի օլիգոմերման օրինակով ուսումնասիրված է նշված միացությունների կատալիտիկ ակտիվությունը:

CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS IN AN AQUEOUS MEDIUM

II. SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF WATER-SOLUBLE
CHELATES OF Ni, Pd AND Cu

G. A. CHUKHAJIAN, T. S. ELBAKIAN, L. I. SAGRADIAN and V. A. MATOSIAN

A number of water-soluble chelates of the corresponding metals have been obtained by the introduction of sulphonic acid groups in the aniline fragment of Ni, Pd and Cu salicylaldiminates. The catalytic activity

of the mentioned compounds has been studied in an aqueous medium on the oligomerization example of 3-methyl-1-butyn-3-ol,

ЛИТЕРАТУРА

1. Sholchiro Yamada, Kuniko Yamannouchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2543 (1969).
2. E. J. Olszewski, D. F. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 345 (1965).
3. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Даптян, С. С. Арустамян, Л. Н. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 758 (1975).
4. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Т. С. Элбакян, ЖОрХ, 8, 1119 (1972).

УДК 547.322

СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАМИНОКАРБОКСИ-3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

А. В. БАБАХЛЯН, Г. А. ХУДАВЕРДЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

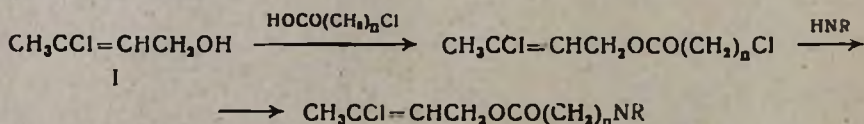
Армянский государственный педагогический институт
им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Поступило 25 V 1981

Взаимодействием 3-хлор-2-бутен-1-ола с хлоруксусной и β-хлорпропионовой кислотами получены соответствующие хлорсодержащие ненасыщенные сложные эфиры. Реакцией последних со вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами синтезированы третичные амины.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Многочисленные исследования, посвященные изучению биологической активности аминоксифиров, указывают на важность строения спиртового фрагмента. Установлено, что амины и аммониевые соединения, содержащие в молекуле галоиднепределную группу, являются хорошими стимуляторами роста растений [1] и эффективными ингибиторами коррозии стали в кислых средах [2, 3]. При синтезе аминоксифиров в качестве исходных веществ преимущественно использовали не содержащие галогена непредельные спирты. Интересно было синтезировать аминоксифиров с атомом галогена при кратной связи и изучить их свойства.

В настоящей работе взаимодействием хлоруксусной и β-хлорпропионовой кислот с 3-хлор-2-бутен-1-олом с выходами 45—50% синтезированы соответствующие γ-хлоркротиловые эфиры. Последние под действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов переведены в аминоксифиров (табл.).



$\text{R}=(\text{CH}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_4\text{H}_9)_2, (\text{CH}_2)_4\text{O}, (\text{CH}_2)_5, \quad n=1, 2.$

Структуры полученных соединений подтверждены данными ИК спектров, чистота контролировалась ГЖХ.

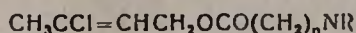
Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, $t=3$ м, $t=180-200^\circ$. 3-Хлор-2-бутен-1-ол получен согласно [4].

3-Хлор-2-бутениловый эфир хлоруксусной кислоты. Смесь 53,25 г (0,5 моля) I, 47,25 г (0,5 моля) хлоруксусной кислоты и 1 мл 98% H_2SO_4 нагревали при перемешивании на кипящей водяной бане 6 ч. К охлажденной смеси добавили воду, продукт реакции экстрагировали эфиром, эфирный раствор промыли 10% раствором гидрокарбоната натрия и высушили над безводным $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 46 г (50%) 3-хлор-2-бутенилового эфира хлоруксусной кислоты с т. кип. $58-61^\circ/2$ мм, d_4^{20} 1,2196, n_D^{20} 1,4790. Найдено %: Cl 38,68. $C_6H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 38,74.

3-Хлор-2-бутениловый эфир β -хлорпропионовой кислоты. Смесь 53,25 г (0,5 моля) I и 54,25 г (0,5 моля) β -хлорпропионовой кислоты перемешивали при 140° в течение 6—7 ч в колбе, снабженной нисходящим холодильником. При этом образовавшаяся вода отгонялась. После окончания реакции продукт выделен аналогично предыдущему. Получено 44 г (45%) 3-хлор-2-бутенилового эфира β -хлорпропионовой кислоты с т. кип. $80-82^\circ/2-3$ мм, d_4^{20} 1,2144, n_D^{20} 1,4741. Найдено %: Cl 35,83. $C_7H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 35,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760 (Cl), 1680 ($C=C$), 1760 (CO).

Таблица



Соединение	n	R	Выход, %	Т. кип., $^\circ C/2$ мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
							N	Cl	N	Cl
I	1	$(CH_3)_2$	66	52—53	1,4662	1,0602	7,19	18,67	7,31	18,50
II	1	$(C_2H_5)_2$	73	79—81	1,4660	1,0464	6,31	15,78	6,38	16,14
III	1	$(C_4H_9)_2$	78	115—117	1,4600	0,9946	4,99	12,44	5,08	12,85
IV	1	$(CH_2)_4O$	73	126—127	1,4887	1,1667	6,00	14,91	5,99	15,17
V	1	$(CH_2)_5$	72	113—114	1,4860	1,0881	6,44	15,14	6,05	15,30
VI	2	$(CH_3)_2$	51	79—80/3	1,4653	1,0657	6,61	17,26	6,81	17,24
VII	2	$(C_2H_5)_2$	77	93—94	1,4641	1,0329	6,04	15,23	5,99	15,17
VIII	2	$(C_4H_9)_2$	79	125—126	1,4615	0,9863	4,83	11,98	4,83	12,23
IX	2	$(CH_2)_4O$	73	122—124	1,4870	1,1483	5,85	13,80	5,65	14,31
X	2	$(CH_2)_5$	73	110—111	1,4850	1,0807	5,61	14,00	5,70	14,43

3-Хлор-2-бутениловый эфир диэтиламиноуксусной кислоты. К 18,3 г (0,1 моля) 3-хлор-2-бутенилового эфира хлоруксусной кислоты при перемешивании и охлаждении прибавили 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6—7 ч. Образовавшийся гидрохлорид диэтиламина отфильтровали, промыли небольшой порцией эфира. После отгонки растворителя остаток перегнали в ваку-

уме. Получено 16 г (73%) 3-хлор-2-бутенилового эфира диэтиламиноуксусной кислоты.

Аналогично синтезировали остальные аминоксифры, за исключением эфиров диметиламиноуксусной и β -пропионовой кислот, полученных в растворе сухого эфира. Константы полученных аминоксифров приведены в таблице. ИК спектр, ν , см^{-1} : 670 (Cl), 1020, 1180 (N), 1670 (C=C), 1730 (CO).

ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈԿԱՐՔՈՒՄԻ-3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԿԿԻԱՆ, Գ. Ա. ԽՈՒԴԱՎԵՐԴԻԱՆ, Վ. Շ. ԲԱԲԱՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

3-Քլոր-2-բուտեն-1-օլի և քլորքացախաթթվի ու β -քլորպրոպիոնական թթուների փոխազդեցությամբ ստացվել են համապատասխան քլոր պարունակող ոչ սահմանային բարդ եթերներ, Վերջիններիս կոնդենսմամբ ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ շարքի երկրորդային ամինների հետ ստացվել են դիալկիլամինոկարբոքի-3-քլոր-2-բուտենիլային շարքի երրորդային ամինամիաթթուներ:

SYNTHESIS OF DIALKYLAMINOCARBOXY-3-CHLORO-2-BUTENYL ESTERS

A. V. BABAKHANYAN, G. A. KHUDAVERDIAN, V. O. BABAYAN
and A. T. BABAYAN

Corresponding unsaturated esters containing chlorine atoms have been obtained by the interaction of 3-chloro-2-buten-1-ol with chloroacetic and β -chloropropionic acids. Corresponding tertiary amines have been synthesized by their condensation with aliphatic and heterocyclic secondary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Барсегян, Л. Г. Казарян, Бюл. ж. Армении, 25, 86 (1972).
2. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 34, 116 (1971).
3. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, А. В. Бабаханян, В. О. Бабаян, А. Т. Бабаян, в реф. сб. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности», № 9, 10 (1979).
4. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук, 4, 16 (1935).

УДК 547—314+547.474.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ 4-БУТАНОЛИДОВ

II. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИАНО-4-БУТАНОЛИДОВ

З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

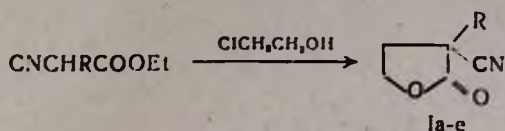
Поступило 1 VIII 1980

При реакции замещенных циануксусных эфиров с этиленхлоргидрином в присутствии натрия образуются 2-замещенные-1-циано-4-бутанолиды, некоторыми химическими превращениями которых получены новые производные 4-бутанолидов.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Ранее [1] нами было показано, что реакция этиленхлоргидрина и замещенных малоновых эфиров приводит к 2-замещенным-2-этоксикарбонил-4-бутанолидам.

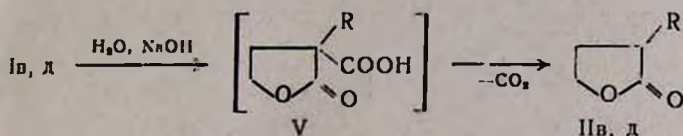
Целью настоящей работы являлась разработка общего метода синтеза функционально замещенных 4-бутанолидов взаимодействием замещенных циануксусных эфиров с этиленхлоргидрином в присутствии натрия в среде абсолютного эфира по схеме



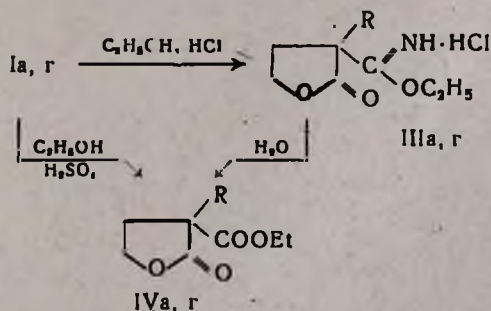
а. R=Et; б. R=Pr; в. R=Bu; г. R=Am; д. R=*изо*-Am; е. R=аллил

Строение 2-циано-2-замещенных-4-бутанолидов (I) доказано встречным синтезом, ИК спектрами. Степень чистоты полученных соединений, по данным ГЖХ, составляла 98%.

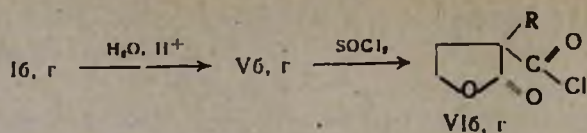
Осуществлен щелочной гидролиз I. Получаемые лактонокислоты V неустойчивы и во время перегонки декарбоксилируются в 2-замещенные-4-бутанолиды (II).



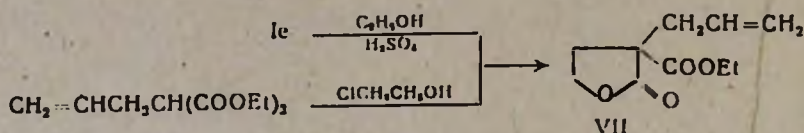
С целью получения иминоэфиров, содержащих лактонное кольцо, нами исследовано взаимодействие цианлактонов I с этиловым спиртом в среде абсолютного эфира, насыщенного хлористым водородом. Показано, что присоединение спирта протекает по цианогруппе, в результате чего выделены гидрохлориды 2-иминоэтоксиметил-2-замещенных-4-бутанолидов (III), гидролизом которых получены 2-замещенные-2-карбэтокси-4-бутанолиды (IV), синтезированные независимо алкоголизом I. При алкоголизе I с выходом до 65% получены 2-этоксикарбонил-2-замещенные-4-бутанолиды (IV), строение которых подтверждено данными ИК спектров.



Показано, что кислотный гидролиз I протекает с образованием лактонокислот V. Взаимодействием последних в сыром виде с хлористым тиоилом [2] с 50—56% выходом получены хлорангидриды 2-карбокси-2-замещенных-4-бутанолидов (VI).



Взаимодействием аллилмалонового эфира с этиленхлоргидрином [1] и алкоголизом 2-аллил-2-циано-4-бутанолида (Ie) получен 2-аллил-2-этоксикарбоил-4-бутанолид (VII).



Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений в тонком слое сняты на спектрометре UR-10, индивидуальность веществ контролировали ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, детектор по теплопроводности, длина колонки 2000×3 мм, на хроматоне N-AW-V SE-301 5%. V_{He} —65 мм/мин, термостат 180°.

2-Циано-2-замещенные-4-бутанолиды (I). К 0,4 г-ат натрия в 200 мл абс. эфира добавляют по каплям при перемешивании 0,4 моля замещенного циануксусного эфира, далее прикапывают 0,4 моля этиленхлоргидрина и смесь нагревают на водяной бане 8 ч. Охлаждают, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Органический слой отделяют, сушат и перегоняют. ИК спектр I6, ν , см^{-1} : 1770 ($\text{C}=\text{O}$ пятичленного лактона), 1210—1230 ($\text{C}-\text{O}$ в $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$) (табл.).

Таблица

Свойства полученных соединений

Соединение	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	n_D^{25}	Найдено, %				Вычислено, %				Выход, %
				C	H	N	MR _D	C	H	N	MR _D	
Ia	131/2	1,4465	1,1072	61,12	6,58	10,22	33,51	60,43	6,47	10,07	33,80	67
I6	127/2	1,4590	1,0618	62,12	7,21	9,25	39,38	62,74	7,13	9,15	38,42	69
Iв	150/1	1,4550	1,0519	64,71	7,65	8,26	43,15	61,67	7,78	8,38	43,04	70
Iг	165/1	1,4539	1,0378	66,51	8,21	7,65	47,21	66,29	8,28	7,73	47,66	65
Id	164/1	1,4530	1,0310	65,67	8,45	7,85	47,45	66,29	8,28	7,73	47,66	63
Ie	110/2	1,4660	1,1149	63,58	6,05	9,35	37,50	63,58	5,96	9,27	37,95	61
IIв	138/1	1,4430	0,9682	66,93	9,62	—	38,88	67,60	9,86	—	38,51	72
IIд	140/1	1,4473	0,9421	68,52	9,71	—	42,43	69,23	10,25	—	43,15	69
IVa	105/2	1,4316	0,0685	58,56	8,01	—	45,10	54,06	7,52	—	44,88	54
IVг	125/1	1,4422	1,0194	63,21	9,13	—	59,20	63,15	8,77	—	58,74	59

Щелочной гидролиз I. Смесь I и тройного молярного количества насыщенного раствора едкого натра нагревают на водяной бане 6 ч. Разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют (кон-

го), экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют. После декарбонирования выделяют II (табл.).

Гидрохлорид 2-иминоэтоксиметил-2-амил-4-бутанолида (III₂). Через смесь 5 г Ig, 2 мл абс. спирта и 30 мл абс. эфира пропускают газообразный хлористый водород. Раствор оставляют на ночь. Остаток очищают спиртом и сушат. Получено 3,5 г (56,7%) IIIг. Т. пл. 201° (гексан). Найдено %: N 6,00. C₁₇H₂₁NO₃·HCl. Вычислено %: N 5,31. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1780 (C=O пятичленного лактона), 1230 (C—O в C—O—C),

$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{C—OEt} \end{array}$
1670 (C—OEt), 3200—3400 (NH).

Гидролиз гидрохлорида 2-иминоэтоксиметил-2-амил-4-бутанолида (IIIг). Водный раствор 3,5 г гидрохлорида IIIг перемешивают 2 ч, экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют. Получено 2,7 г (81%) IVг, т. кип. 125°/1 мм, n_D^{20} 1,4422, являющийся по ГЖХ идентичным с IVг, полученным алкоголизом Ig (встречный синтез).

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-бутанолиды (IV). Смесь 5 г лактона I и 35 мл этилового спирта, содержащего 6 мл серной кислоты, кипятят при перемешивании 10 ч. Спирт отгоняют, остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют (табл.).

Кислотный гидролиз I. Смесь 0,13 моля цианлактона I и 26 мл 20% серной кислоты нагревают при перемешивании на водяной бане 20 ч, затем насыщают хлоридом аммония, экстрагируют бензолом и сырой продукт V применяют для получения хлорангидридов 2-карбокси-2-замещенных 4-бутанолидов (VI).

Хлорангидриды 2-карбокси-2-замещенных-4-бутанолидов (VI). К 0,1 моля сырого продукта V добавляют 200 мл абс. бензола и 0,2 моля хлористого тионила. Смесь нагревают до прекращения выделения газа [2]. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила остаток фракционируют. Получено 18 г (50,2%) VIб. Т. кип. 110°/3 мм, n_D^{20} 1,4430, d_4^{20} 1,1604. Найдено %: Cl 18,91; MR_D 43,52. C₈H₁₁ClO₃. Вычислено %: Cl 18,63; MR_D 43,81. Получено также 21 г (55,8%) VIг. Т. кип. 158—160°/4 мм, n_D^{22} 1,4570, d_4^{20} 1,0627. Найдено %: Cl 16,85, MR_D 53,42. C₁₀H₁₄ClO₃. Вычислено %: Cl 16,24; MR_D 53,05. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1755 (C=O пятичленного лактона), 1230 (C—O в C—O—C), 850 (C—Cl).

Встречный синтез 1-аллил-2-этоксикарбонил-4-бутанолида (VII). Смесь 4,3 г лактона Ie, 4 мл 20% серной кислоты и 20 мл этилового спирта нагревают на водяной бане 10 ч. Спирт отгоняют, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, сушат, фракционируют. Получено 3,8 г (85%) VII. Т. кип. 140°/2 мм, n_D^{20} 1,4545 [1].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. 2-ՑԻԱՆՈ-2-ՏԵԼԱԿԱԿԱԾ-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՄԻՔՆԶՆ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Զ. Բ. ԿԱՐԱՊԵՅՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ էթիլենքլորհիդրին և տեղակալված ցիանքացախաթթվի էսթերի ռեակցիան նատրիումի առկայությամբ բերում է 2-ցիանո-2-տեղա-

կալված-4-բուտանոլիդների առաջացմանը, Հետազոտված են ստացված լակտոնների մի քանի փոխարկումները, արդյունքում անջատված են նոր 4-բուտանոլիդների ածանցյալները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF 4-BUTANOLIDES

II. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-CYANO-2-SUBSTITUTED-4-BUTANOLIDES

Z. T. KARAPETIAN and M. T. DANGIAN

It has been shown that 2-cyano-2-substituted-4-butanolides are formed upon interaction of ethylene chlorohydrins with substituted cyanoacetates in the presence of metallic sodium. Certain conversions of the lactones thus obtained have been investigated as a result of which new 4-butanolide derivatives have been isolated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 32, 564 (1979).
2. Общий практикум по органической химии, под ред. проф. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 410.

УДК 547.87

СИНТЕЗ АЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОВ

А. К. АИРАПЕТЯН, Г. Т. ЕСАЯН и А. А. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

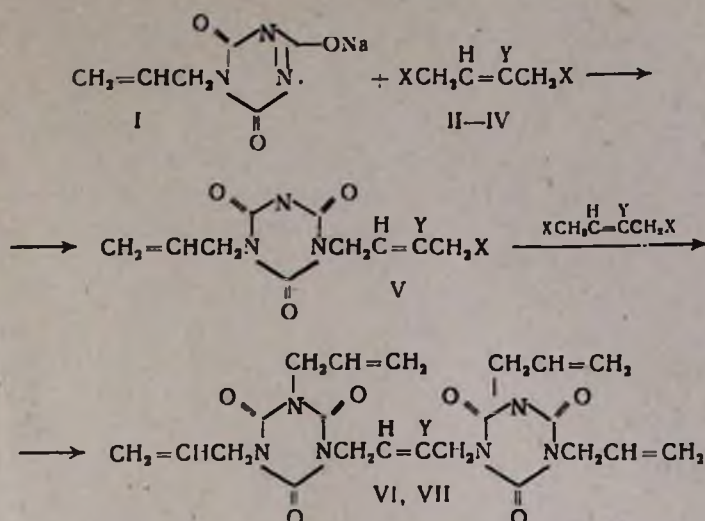
Поступило 10 X 1980

Изучена реакция 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия с 1,4-дихлор-, 1,2,4-трихлор- и 1,4-дибром-2-хлор-2-бутенами.

Библ. ссылок 4.

В продолжение исследований по синтезу изоциануратов, содержащих аллильные группы [1], проведена реакция 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия с некоторыми α,ω -дигалоидными соединениями аллильного типа.

При нагревании 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия (I) с 1,4-дихлор-2-бутеном (II) при молярном соотношении 2 : 1 и 90—95° в течение 6 ч образуется в основном продукт дизамещения (86—90%). В случае 1,2,4-трихлор-2-бутена (III) в тех же условиях получается трудноразделимая смесь продуктов. При эквимольном же соотношении реагентов и в более мягких условиях удалось выделить продукт монозамещения—1,3-диаллил-5-(3',4'-дихлор-2'-бутенил)изоцианурат с удовлетворительным выходом. При взаимодействии 1,3-диаллилизотиоцианурата натрия с 1,4-дибром-2-хлор-2-бутеном (IV) был выделен продукт дизамещения.



II. X=Cl, Y=H; III. X=Cl, Y=Cl; IV. X=Br, Y=Cl; V. X=Cl, Y=Cl;
VI. Y=H; VII. Y=Cl

По данным ГИПК (г. Кировакан Арм. ССР), введение II в состав эпоксидного клея марки ГИПК-217 приводит к повышению физико-механических показателей и скорости отверждения клеевого шва примерно в 3 раза, а также к увеличению жизнеспособности клея в 2 раза.

Экспериментальная часть

1,4-Дибром-2-хлор-2-бутен (т. кип. 98—100°/10 мм) получен бромированием хлоропрена [2], 1,2,4-трихлор-2-бутен—хлорированием хлоропрена [3]. ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометре UR-20 в области 400—3600 см⁻¹.

1,4-бис(3',5'-Диаллил-2',4'6'-триоксогексагидро-1',3'5'-триазинил-1')-2-бутен (VI). К смеси 11,6 г (0,05 моля) I, 0,7 г порошкообразного едкого натра и 20 мл ДМФА прибавляют по каплям в течение 20 мин при перемешивании и нагревании на кипящей водяной бане раствор 3,2 г (0,025 моля) II в 10 мл ДМФА. Перемешивание и нагревание продолжают еще 6 ч. После охлаждения осадок хлористого натрия отфильтровывают и из фильтрата отгоняют ДМФА на кипящей водяной бане в небольшом вакууме (водоструйный насос). Кристаллический остаток обрабатывают 250 мл 1% водного раствора аммиака, сушат на воздухе. Выход VI 10,2 г (86,8%), т. пл. 125° (из этанола). Найдено %: С 56,15; Н 5,54, N 18,31. C₂₂H₂₆N₆O₆. Вычислено %: С 56,17; Н 5,53, N 17,87. Молекулярная масса (по Расту, камфора) 458; выч. 470. Бромное число (по Кауфману, бром-бромидной смесью) [4] 170,3; выч. 170,2. ИК спектр, см⁻¹: 1640, 3080 (-C=CH₂), 1705 (C=O).

1,3-Диаллил-5-(3',4'-дихлор-2'-бутенил)изоцианурат (V). Смесь 4,6 г (0,02 моля) I и 15 мл ДМФА нагревают на кипящей водяной бане до растворения, после чего прибавляют по каплям при перемешивании в течение 10—15 мин 3,2 г (0,02 моля) III. Нагревание при тех же условиях продолжают еще 4 ч. После охлаждения осадок хлористого

натрия отфильтровывают и растворитель удаляют на водяной бане в небольшом вакууме. Остаток обрабатывают 5% водным раствором едкого натрия и декантируют (после подкисления щелочного раствора соляной кислотой выделено 1,2 г бесцветных лепких кристаллов с т. пл. 144—146°, которые не дают депрессии т. пл. с заведомо известным образцом 1,3-диаллилизоцианурата). После обработки щелочью остаток представляет собой кашеобразный продукт, который отсасывают через стеклянный фильтр. Полученный порошок серого цвета промывают петролевым эфиром и сушат на воздухе. Выход V 4,3 г (65,5%, считая на взятый I). Вещество разлагается, не плавясь, при нагревании выше 160—170° (фильтрат—густая жидкость, по всей вероятности, сырой продукт дизамещения). Найдено %: С 47,07; Н 4,64; N 11,95; Cl 21,07. $C_{13}H_{15}Cl_2N_3O_3$. Вычислено %: С 46,98; Н 4,51; N 12,14; Cl 21,39. Молекулярная масса (по Расту, камфора). 321, выч. 332. ИК спектр, cm^{-1} : 1700 (C=O), 1645 (—CH=CH), 940, 990, 3020, 3090 (деформационные колебания —HC= в —HC=CH), 1670 (>C=CCl—).

1,4-бис(3,5'-Диаллил-2'4',6'-триоксогексагидро-1',3',5'-триазинил-1')-2-хлор-2-бутен (VII). Смесь 11,6 г (0,05 моля) I и 20 мл ДМФА нагревают на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании до растворения I, после чего при тех же условиях прибавляют по каплям в течение 10—15 мин 6,2 г (0,025 моля) IV. Нагревание и перемешивание продолжают еще 8 ч. После охлаждения осадок бромистого натрия отфильтровывают (1,7 г), а растворитель отгоняют. Остаток—вязкую темную жидкость, растворяют в бензоле. Бензольный экстракт промывают 5% водным раствором едкого натра, затем водой и сушат над хлористым кальцием. Растворитель удаляют на водяной бане. Остаток (вязкая жидкость) очищается перегонкой гексаном из раствора в ДМФА. Выход VII 7,3 г (76,5%). Найдено %: С 52,12; Н 4,67; N 16,28; Cl 6,86. $C_{22}H_{25}ClN_6O_6$. Вычислено %: С 52,33; Н 4,95; N 16,65; Cl 7,04. Молекулярная масса* 506; выч. 504,5 $[\eta] = 0.041$ (20°, ДМФА).

ԱՐԻԷԶՈՅԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՅՅԱՆ, Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ ԵՎ Ա. Հ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Նոր մոնոմերներ, պոլիմերային նյութերի մոդիֆիկատորներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրված է նատրիումի 1,3-դիալիլիդոնիանուրատի փոխադրեցությունը 1,4-դիբրոմ-, 1,2,4-տրիբրոմ-, և 1,4-դիբրոմ-2-բրոմ-2-բուտենի հետ:

Ցույց է տրված, որ առաջին և վերջին դեպքերում հեշտությամբ տեղակալվում են երկու ծայրային հալոգենի ատոմները, իսկ երկրորդ դեպքում հնարավոր է լինում անջատել մեկ ծայրային քլորի ատոմի տեղակալման արդյունքը:

* Молекулярная масса определена эбуллиоскопическим способом в лаборатории физико-химических исследований ИОХ АН Арм.ССР под руководством Даниила-на В. А.

SYNTHESIS OF ALLYLISOCYANURATES

A. K. AYRAPETIAN, G. T. YESSAYAN and A. A. BABAYAN

The interaction between the sodium salt of 1,3-diallylisocyanurate and 1,4-dichloro-2-butene, 1,2,4-trichloro-2-butene and 1,4-dibromo-2-chloro-2-butene has been investigated.

It has been shown that the two terminal halogen atoms are readily substituted in the first and last compounds while the monosubstituted compound was possible to isolate in the case of the second compound.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. К. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974); 29, 731 (1976); А. К. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Г. А. Исаян, В. Н. Антонян, Арм. хим. ж., 32, 901 (1978); А. К. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 29, 731 (1976).
2. В. О. Бабалян, ДАН Арм. ССР, 19, № 2, 41 (1954).
3. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 102 (1943).
4. Н. Д. Черномис, Т. С. Ма, Микро- и полумикрометоды органического анализа, перевод с англ. под ред. В. А. Климовой, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 339.

УДК 541.64 : 547.339

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ- -5-(2'-ОКСИ-3'-ФЕНОКСИПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

М. Л. ЕРИЦЯН и А. В. АГАСАРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 15 XII 1975

Исследована сополимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата с винилацетатом в растворе дихлорэтана в присутствии перекиси бензонла. Определены константы сополимеризации (r_1 и r_2) мономеров, а также интегральный и дифференциальный составы полученных полимеров.

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 6.

Исследования в области сополимеризации аллильных производных s-триазинов с виниловыми мономерами в основном относятся к триаллильным соединениям [1, 2].

В настоящее время отсутствуют данные по оценке констант сополимеризации диаллильных производных изоциануровой и циануровой кислот с виниловыми мономерами в среде органических растворителей.

Цель данной работы—исследовать радикальную сополимеризацию 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата (ДАОФПИЦ) с винилацетатом (ВА) с определением констант сополимеризации (r_1 и r_2), а также дифференциального и интегрального составов полученных полимеров.

ДАОФПИЦ синтезировали взаимодействием эквимольных количеств диаллилизотиоцианурата с фенилглицидиловым эфиром в присутствии третичного амина ($N(Et)_3$) при $85 \div 95^\circ$ в течение 3,5—4 ч. Полученный продукт (ДАОФПИЦ) перегоняли в вакууме $1,5 \div 0,2$ мм рт ст при $218\text{—}220^\circ$, после чего очищали многократной перекристаллизацией из этанола (т. пл. $67,5\text{—}68^\circ$). Найдено %: С 60,00; Н 5,85; N 11,77. Вычислено %: С 59,35; Н 5,46; N 12,1.

Винилацетат очищали согласно методике [3] (т. кип. 73° ; n_D^{20} 1,9958), перекись бензоила — по методике [4], дихлорэтан (ДХЭ) — по [4] (т. кип. $83,7^\circ$, n_D^{20} 1,4444).

Сополимеризацию проводили в реакторе с обогревательным кожухом, снабженным обратным холодильником и мешалкой в атмосфере воздуха при $75 \pm 0,5^\circ$ в присутствии инициатора — перекиси бензоила. Введение инициатора в реактор осуществляли после предварительного нагревания раствора мономеров до постоянной температуры ($75 \pm 0,5^\circ$). Сополимер осаждали из ДХЭ диэтиловым эфиром, фильтровали и сушили в вакуум-термошкафу при давлении 10 ± 5 мм рт ст и температуре $40 \div 45^\circ$ до постоянного веса.

Структуру полученного сополимера исследовали методом ИК спектроскопии на приборе UR-20. Для снятия спектров применялись сухие пленки сополимеров, полученные на пластинках NaCl из ДХЭ.

Обсуждение результатов

Сополимеризация би- и монофункциональных мономеров описывается механизмом, представленным в табл. 1 [1].

Таблица 1
Основные стадии сополимеризации ДАОФПИЦ—ВА и скорости соответствующих актов

Уравнение	А к т ы	Скорость актов
1	$\dot{M}_1 + M_1 \xrightarrow{K_{11}} \dot{M}_1$	$K_{11} [\dot{M}_1] [2M_1]$
2	$\dot{M}_1 + M_2 \xrightarrow{K_{12}} \dot{M}_1 M_2^\bullet$	$K_{12} [\dot{M}_1] [M_2]$
3	$\dot{M}_2 + M_2 \xrightarrow{K_{22}} \dot{M}_2$	$K_{22} [\dot{M}_2] [M_2]$
4	$\dot{M}_2 + M_1 \xrightarrow{K_{21}} \dot{M}_1$	$K_{21} [\dot{M}_2] [2M_1]$
5	$\dot{M}_2 + M_1 \dot{M}_2 \xrightarrow{K_{23}} \dot{M}_1 \begin{matrix} M_2 \\ M_2 \end{matrix}$	$K_{23} [\dot{M}_2] [M_1 \dot{M}_2]$

где M_1 и M_2 — ДАОФПИЦ и ВА, соответственно.

$M_1 M_2^\bullet$ — ДАОФПИЦ с одной оставшейся аллильной группой.

При сополимеризации с малыми глубинами превращения мономеров (до 10%) рост сополимерной цепи в основном описывается по актам 1—4. Это приводит к образованию линейных полимеров. С увеличением

степени конверсии мономеров возрастает вероятность акта 5, что и является причиной получения сополимеров разветвленной структуры. Дальнейшие расчеты по сополимеризации мономеров ДАОФПИЦ с ВА проводились только по актам 1—4.

С целью определения отношения мономерных звеньев, входящих в сополимерную цепочку, использовали градуировочные данные ИК спектров, полученных для гомополимеров по отношению к оптическим плотностям полос поглощения 763 и 1370 см⁻¹ (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость $\frac{D_1}{D_2}$ от $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]_{\text{пол}}}{[\text{ВА}]_{\text{пол}}}$

$\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]_{\text{пол}}}{[\text{ВА}]_{\text{пол}}}$	0,1033	0,282	0,4163	0,8327	1,249	1,668	2,498
$\frac{D_1}{D_2}$	0,3022	0,6216	1,0927	2,315	3,3055	3,795	5,50

где D_1 — оптическая плотность полосы поглощения 763 см⁻¹, характеризующая изопропануратное кольцо; D_2 — оптическая плотность полосы поглощения 1370 см⁻¹, характеризующая метильную группу в винилацетате, $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]_{\text{пол}}}{[\text{ВА}]_{\text{пол}}}$ — молярное соотношение полимерных звеньев.

С помощью градуировочных данных нам удалось определить соотношение мономерных звеньев, входящих в полимерную цепочку. Для получения воспроизводимых результатов по выходу и составу сополимера сополимеризацию проводили неоднократно при каждом соотношении мономеров.

Данные сополимеризации при разных соотношениях мономеров $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]}{[\text{ВА}]}$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость соотношений мономерных звеньев в сополимере от соотношений мономеров в исходной смеси

Молярное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в исходной смеси	Время проведения сополимеризации, мин	Выход сополимера, г	$\frac{D_1}{D_2}$	Молярное соотношение мономерных звеньев в сополимере
0,1	50	0,1500	0,75	0,28
0,2	70	0,2712	1,472	0,54
0,4	90	0,4700	2,465	0,97
0,6	110	0,485	3,242	1,31
0,8	120	0,5717	4,31	1,78
1,0	130	0,7463	5,3	2,26

Полученные данные позволяют оценить константы сополимеризации (r_1 и r_2) указанных мономеров, применяя уравнение Файнмана-Росса для сополимеризации бифункциональных ненасыщенных соединений с монофункциональными соединениями [1]:

$$\frac{F}{f}(f-1) = \frac{r_1}{2} \cdot \frac{F^2}{f} - 2r_2$$

где F — молярное отношение мономеров в исходной смеси, f — молярное отношение мономерных звеньев в сополимере, $r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$;

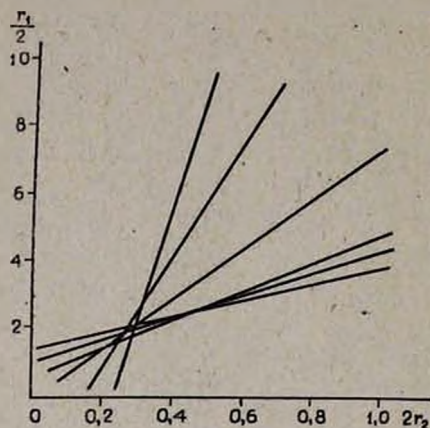


Рис. 1. Зависимость r_1 от r_2 .

$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$; K_{11} , K_{22} и K_{21} — элементарные константы присоединения „своего“ радикала к „своему“ мономеру и „своего“ радикала к „чужому“ мономеру (перекрестный рост цепи).

Используя данные в табл. 3 и указанное уравнение, легко определить r_1 и r_2 , равные $3,65 \pm 0,1$ и $0,157 \pm 0,005$, соответственно. Значения r_1 и r_2 определялись также по методу Майо-Льюиса с учетом бифункциональности мономера [1].

В этом случае r_1 и r_2 оказались равными $3,7 \pm 0,05$ и $0,145 \pm 0,017$, соответственно (рис. 1).

С целью проверки правильности определяемых констант r_1 и r_2 были получены интегральный (расчетный и экспериментальный) и дифференциальный (расчетный) составы сополимеров. Для этого была проведена сополимеризация при заданном соотношении мономеров и при различных степенях конверсии мономеров ДАОФПИЦ и ВА (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость соотношения $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]}{[\text{ВА}]}$ в сополимере от времени полимеризации

Молярное соотношение [ДАОФПИЦ] [ВА] в исходной смеси	Время проведения сополимеризации, мин	Выход сополимера, г	Молярное соотношение [ДАОФПИЦ] [ВА] в сополимере
0,1	50	0,15	0,28
0,1	100	0,3778	0,28
0,1	200	0,6512	0,2
0,1	300	0,7013	0,184
0,1	380	0,73	0,153
0,1	480	0,8663	0,145

Для получения расчетного интегрального и дифференциального составов полимеров использовали уравнения [6].

$$M_1 \cdot M_2^{\frac{m_2 - m_1 - 1}{m_1}} = \gamma$$

$$A^{\frac{1}{m_1}} \cdot (M_1 - K_1 M_2)^{-\frac{m_1}{m_1}} = \gamma$$

$$M_1 = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad M_2 = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_2)(r_1 - 1)};$$

$$A = \frac{Z_0^{m_1}}{M_2^0} \cdot (Z_0 - K_1)^{m_1}; \quad Z_0 = \frac{M_1^0}{M_2^0}; \quad K_1 = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

γ — произвольный параметр.

Исходя из вышеприведенных уравнений (для гиперболы и прямой) и принимая для γ различные значения, а для r_1 и r_2 — определенные значения, был построен ряд гипербол и прямых, точки пересечения которых дают искомую кривую зависимости $M_1 \sim f(M_2)$.

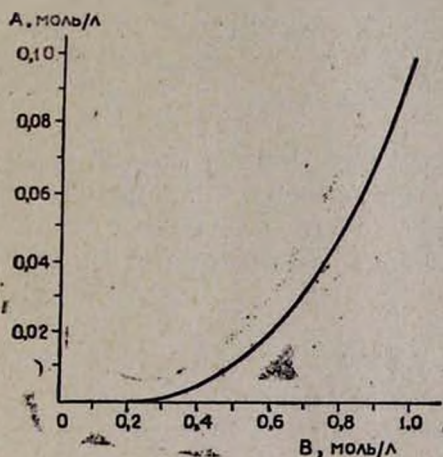


Рис. 2. Зависимость $A=f(B)$ для системы ДАОФПИЦ—ВА.

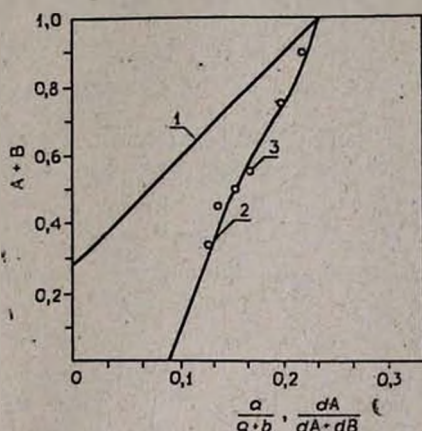


Рис. 3. Диаграммы составов сополимера ДАОФПИЦ—ВА: 1 — расчетный дифференциальный состав, 2 — расчетный интегральный состав, 3 — экспериментальный интегральный состав.

Начальные концентрации для M_1^0 и M_2^0 равнялись 0,1 и 1 моль/л, соответственно.

На рис. 2 представлена кривая зависимости $M_1 \sim f(M_2)$ для системы ДАОФПИЦ—ВА.

На рис. 3 приведены расчетные и экспериментальные данные по изменению интегрального состава и расчетные данные по изменению дифференциального состава от глубины сополимеризации данных мономеров ДАОФПИЦ и ВА. По оси абсцисс отложены интегральный $\frac{a}{a+b}$ (a и b — звенья ДАОФПИЦ и ВА, входящие в полимерную цепь) и диф-

ференциальный $\frac{dM_1}{dM_1+dM_2}$ составы, выраженные в молярных долях, а по оси ординат—сумма текущих компонентов M_1+M_2 также в молярных долях. Как видно из рис. 3, расчетные данные по изменению интегрального состава хорошо согласуются с экспериментальными, что подтверждает правильность расчетных констант сополимеризации r_1 и r_2 .

1,3-ԴԻԱԼԻԼ-5-(2'-ՕՔՍԻ-3'-Ֆենօքսիպրոպիլ) Իզոցիանուրատի եվ վինիլաքսետատի ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱ

Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ, Ա. Վ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է 1,3-դիալիլ-5-(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի և վինիլաքսետատի սոպոլիմերում դիբլորէթանի միջավայրում բենզոլի պերօքսիդի առկայությամբ $75\pm 0,5^\circ$ ջերմաստիճանում:

Որոշված են նշված մոնոմերների սոպոլիմերման հաստատունները (r_1 և r_2) Ֆայնման-Ռոսսի և Մայո-Լյուիսի եղանակներով, որոնք համապատասխանաբար հավասար են $3,65\pm 0,1$ և $0,157\pm 0,005$: Ուսումնասիրված են սոպոլիմերների ինտեգրալային և դիֆերենցիալ բաղադրությունները:

RADICAL COPOLYMERIZATION OF 1,3-DIALLYL-5-(2'-OXY-3'-PHENOXYPROPYL)ISOCYANURATE WITH VINYLACETATE

M. L. YERITZIAN and A. V. AGASARIAN

Copolymerization of 1,3-diallyl-5(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate with vinylacetate in dichloroethane solution in the presence of benzyl peroxide has been studied. Copolymerisation constants (r_1 and r_2) of the monomers and integral and differential compositions of the copolymers formed have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
2. Л. И. Човник, К. К. Хомеикова, Э. И. Позенко, К. А. Корнев, Пласт. массы, № 10, 10 (1966).
3. А. И. Николаев, Ю. В. Белгородская, Н. И. Дуэкина, БИ, 844 (1962).
4. Общий практикум по органической химии, под. ред. А. И. Коста, Изд. «Мир», М., 1965.
5. Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.
6. В. С. Дюрнбаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Хим. волокна, № 2, 10 (1962).

УДК 547.320+233

НЕОБЫЧНЫЙ СЛУЧАЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ МАЙЕРА-ШУСТЕРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-МЕТИЛ-5,6-ГЕПТАДИЕН-3-ИН-2-ОЛА С АМИНАМИ. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АМИНОДИВИНИЛКЕТОНОВ

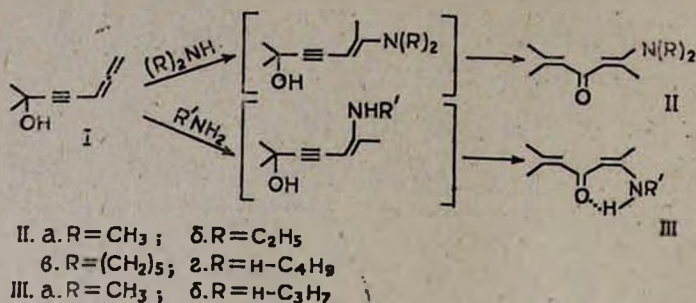
Перегруппировка третичных ацетиленовых спиртов в α,β -непредельные кетоны, известная под названием перегруппировка Майера-Шустера, обычно протекает в условиях кислотного катализа [1]. В настоящем

Аминодивинилкетоны II и III

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр ν и δ , см^{-1} тонкий слой	ПМР спектр (60 МГц, CCl_4), δ (м. д.), J (Гц)
				C	H	N	C	H	N		
IIa	75	86—88	1,5468	71,61	10,13	8,82	71,73	10,18	8,32	1540 ($\text{C}=\text{CN}<$), 1640 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 ($>\text{C}=\text{CH}-$)	1,48 (3H, д, $J=1,5$), 1,80 (3H, д, $J=1,5$), 1,82 (3H, с. ушпр.), 2,85 (6H, с), 4,9 (1H, с. ушпр.), 5,85 (1H, кв. кв., $J_1=J_2=1,5$)
IIб	74	107—109	1,5380	73,49	10,93	7,23	73,58	10,76	7,18	1540 ($\text{C}=\text{CN}<$), 1600 ($>\text{C}=\text{CH}$), 1640 ($\text{C}=\text{O}$)	1,07 (6H, т, $J=7$), 1,50 (3H, д, $J=1,5$), 1,80 (3H, д, $J=1,5$), 1,84 (3H, с. ушпр.), 3,23 (4H, кв, $J=7$), 4,95 (1H, с. ушпр.), 5,80 (1H, кв, $J_1=J_2=1,5$)
IIв	84	119—121	1,5580	75,18	9,98	6,69	75,36	10,14	6,76	1540 ($\text{C}=\text{CN}<$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 ($>\text{C}=\text{CH}$)	1,62 (6H, м), 1,65 (3H, д, $J=1,5$), 3,25 (4H, м), 5,11 (1H, кв. кв, $J_1=J_2=1,5$)
IIг	66	124—126	1,5120	76,57	11,39	5,43	76,49	11,55	5,57	1540 ($\text{C}=\text{N}<$), 1605 ($\text{C}=\text{CH}$), 1650 ($\text{C}=\text{O}$)	0,9 (6H, т. наруш.), 1,4 (8H, м), 1,5 (3H, д, $J=1,5$), 1,85 (3H, с. ушпр.), 3,15 (4H, т, $J=7$), 1,81 (3H, д, $J=1,5$), 4,97 (1H, с. ушпр.), 5,80 (1H, м)
IIIa	73	68—70	1,546C	70,43	9,91	9,03	70,59	9,80	9,15	1618 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), (N—H связан.), 3220, 1524	1,80 (3H, д, $J=1,5$), 1,85 (3H, д, $J=1,5$), 1,9 (3H, с. ушпр.), 2,85 (3H, д. т, $J=5$), 4,8 (1H, с), 5,7 (1H, кв. кв, $J_1=J_2=1,5$)
IIIб	50	96—98	1,5250	73,09	10,56	7,04	72,92	10,49	7,12	1615 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 3220 (NH связан.), 1520	0,9 (3H, т, $J=7$), 1,5 (2H, м), 1,79 (3H, д, $J=1,5$), 1,82 (3H, д, $J=1,5$), 1,9 (3H, с), 3,13 (2H, д, т, $J_1=J_2=6$), 4,73 (1H, с), 5,7 (1H, кв. кв, $J_1=J_2=1,2$)

сообщении нами показана возможность основного катализа названной перегруппировки. Найдено, что присоединение первичных и вторичных аминов к 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-олу (I) сопровождается перегруппировкой, приводящей к аминодивинилкетонам II и III. Ожидаемые промежуточные аминосениновые спирты обнаружить с помощью ГЖХ не удалось.



Методами ИК и ПМР спектроскопии установлено, что II имеет E-конфигурацию [2]. Реализация Z-конфигурации III более выгодна вследствие образования внутримолекулярной водородной связи (δNH 10,6 м. д.: ν , NH 3220 cm^{-1}) [3]. Предположение о существовании III в енаминокетонной форме сделано на основе литературных данных [3].

Взаимодействие 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-ола с аминами. Смесь 0,1 моля I нагревают с 0,2 моля амина в 50 мл безводного ТГФ при 50—60° в течение 1,5 ч (в случае III—4 ч). После этого отгоняют избыток амина вместе с растворителем, остаток перегоняют и выделяют аминодивинилкетоны II и III (табл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Swaminathan, K. V. Narayanan, Chem. Rev., 71, 429 (1971).
2. Я. Ф. Фрейманис, Химия енаминокетонов, енаминоминов, енаминотионов, Изд. «Зинатис», Рига, 1974, стр. 59.
3. G. O. Dudek, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 84, 2691 (1962).

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

Институт органической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 I 1982

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

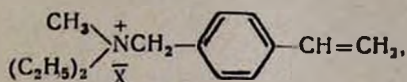
Г. О. ТОРОСЯН, С. Б. АНТОНЯН, Г. Г. ГЕКЧЯН, С. Л. ПАРАВЯН,
А. Т. МКРТЧЯН, Г. М. ПОГОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

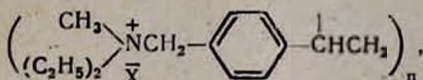
Известно, что азотсодержащие органические соединения проявляют ингибирующую активность при обработке сталей различных марок раствором минеральных кислот.

Ранее было показано, что ряд амидов и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) может быть применен в качестве ингибиторов кислотной коррозии.

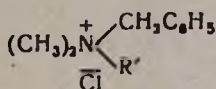
С целью расширения области применения ЧАС нами изучались защитные свойства солей аммония, ранее успешно примененных в качестве катализаторов фазового переноса при алкилировании С-Н и О-Н кислот. В настоящем сообщении исследуются ЧАС с наибольшей каталитической активностью:



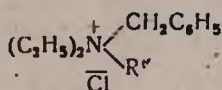
X = Br (I), J (II)



X = Br (III), J (IV)



R' = CH₂C₆H₅ (V),
C₈H₁₇ (VI)



R'' = C₁₆H₃₃ (VII),
C₁₀H₂₁—C₁₆H₃₃ (VIII)

Определение защитных свойств ЧАС проводили электрохимическим методом путем снятия катодных и анодных поляризационных кривых на потенциостате П-5848 без перемешивания в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ при комнатной температуре. Потенциал измерен относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Коррозию проверяли на плоских образцах Ст-45. Фоновый раствор—14% HCl. Образцы Ст-45 шлифовали наждачной бумагой, кончая нулевым номером, промывали дистиллированной водой, спиртом, эфиром. Исследуемые ЧАС добавляли в электролит в количестве 5 г/л.

Исследования показали, что замена противоиона в солях I и II не приводит к изменению ингибирующих свойств. Интересно, что их соответствующие водорастворимые аммоний-полимерные соли (III и IV) более эффективны. Следует отметить, что по каталитической активности соли располагаются в следующей последовательности: II, I, IV, III.

По каталитической активности соли V—VIII заметно не отличаются, однако по ингибирующей активности резко отличаются.

При снятии анодных поляризационных кривых установлено, что соединения II, V, VI и VIII значительно замедляют процесс анодного растворения металлов. Катамин АБ (VIII) является не только отличным катализатором фазового переноса, но и хорошим ингибитором кислотной коррозии; его ингибирующая активность выше активности ранее изученных образцов.

Таким образом, перечисленные ЧАС являются как катализаторами фазового переноса, так и ингибиторами кислотной коррозии, причем их защитные свойства увеличиваются при введении в молекулу длинной углеродной цепи.

Рис. 2, библиограф. ссылки 6.

Поступило 23 X 1981

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный номер—Ж5785—81 Деп. от 21 декабря 1981 г.