

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

Ս. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բառնյան, Մ. Հ. Իսենկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ցեք-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ըճգեամուս և ֆիզիկական բիմիա

Ստրուկտուրայից Է. Ռ., Դանիելյան Ռ. Շ. — *Բենզոլիլալդիդի (RQ) շերտային թայթայման սեպիդայի կենսակիմայի ուսումնասիրությանը բենզոլ-պիրիդին բինար խառնուրդում* 1. *Պիրիդինի ազդեցությանը բենզոլում RQ թայթայման զուսմարային սեպիդայի արագության ժրու*

699

Անօրգանական բիմիա

Սդիագարյան Զ. Պ. — *Լուծելիության ուսումնասիրությանը $2Na^+, Ca^{++}/SO_3, CO_3-H_2O$ թառակովադեննա փոխադարձ համակարգում 20° -ում*

704

Օրգանական բիմիա

Սսայան Է. Տ., Ղազարյան Ս. Մ., Գրիգորյան Գ. Գ., Հովհաննիսյան Է. Ն., Օրդյան Մ. Բ. — *Յիանուրաթթվի և նրա ածանցյալների մոլեկուլային միացում-թյունները մի քանի արոմատիկ զերմինների հետ*

707

Ազիզով Ա. Մ., Բեգեր Յ., Մովսումզադի Մ. Մ., Գուրբանով Պ. Ա. — *Դինալոգեն-եթերների փոխազդեցությանը անիլինի հետ*

712

Ազիզով Ա. Մ., Գուրբանով Պ. Ա., Մովսումզադի Մ. Մ. — *Դինալոգենեթերների փոխազդեցությանը բենզոլում միմի հետ*

716

Ղազարյան Ռ. Ա., Մկրյան Գ. Մ. — *Հեռագոտությանը չհաղեցած միացում-թյունների ընդգծումում* X. 1,2,3,3,3-Պենտաքլորբուտանի զինդրոքլու-րացման արդյունքները և նրանց մի քանի փոխարկումները

721

Գևորգյան Ա. Ա., Գոսյան Ս. Մ., Առաքելյան Ա. Ս. — *Հարևան խմբի ք-էլեկտրոնային էֆեկտը պոկման սեպիդաներում* Ալիլային սխեմաներում հա-րևան խմբի ք-էֆեկտով պայմանավորված HX-ի պոկման բարձր սեպի-դաների կախությունը

727

Ավագյան Ա. Ս., Վարդանյան Ս. Օ., Մառիկյան Ա. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — *Բեն-զոլիդիդի ածանցյալներ* XV. Մի քանի N-[1-(1,4-բենզոլիդիդիդի-2-իլ)-1-էթիլ]-սեպակալված սիմետրիկ ածինների սինթեզը և Ֆորմալի-դեթերման համալուծությանը

733

Հայրապետյան Գ. Կ., Մարգարյան Է. Ա. — *Արիլալիլումինների ածանցյալներ* XVI. Մզերաների և ցիկլիկ ածինների փոխազդեցությանը չհաղեցած ածինների հիդրոքլորիդների հետ

738

Էվոյան Զ. Ղ., Զուխադյան Գ. Ա. — *Հալոգենիդների օքսիդատիվ միացումը պա-լադիումի զրոտրիդ կոմպլեքսներին*

743

Պոզոյան Է. Տ., Գրիգորյան Ս. Գ., Մառիկյան Է. Ա. — *Վինիլացետիլենի պոլի-մերացման թերմոքիմիական հետազոտությանը*

745

Հակոբյան Լ. Ա., Մառուրյան Ի. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — *Պրոպիլաթթվի և մեթիլ-պրոպիլաթի պոլիմերումը պալադիումի քլորիդի ներկայությամբ*

751

Հակոբյան Լ. Ա., Փոքրիկյան Է. Վ., Հայրապետյան Ս. Մ., Մացոյան Ս. Գ. — *Պո-լիմերիլացետատի պոլիմերիզացիոն լցանավորում պերլիտով*

755

Կարև հազարգումներ

Զուխադյան Գ. Ա., Կուրդիյան Կ. Ա., Կուկուր Կ. Պ., Էվոյան Զ. Վ., Միլոնյան Լ. Ն. — *3,4-Դիքլորբուտեն-1-ի կոտակալիկ զինդրոքլորացումը*

758

Խաչատրյան Ռ. Հ., Մկրտչյան Գ. Ա., Զալիկյան Ս. Ա., Ինգիլիյան Մ. Հ. — *3-Ֆե-նիլ-1,2-պրոպադիենիլֆոսֆոնիում բրոմիդի փոխազդեցությանը հիդրադին հիդրատի հետ*

761

Ղազարյան Ռ. Ա., Ղափուկյան Է. Ն., Մկրյան Գ. Մ. — *1,2,3-Տրիքլոր-2-բուտանի զինդրոքլորացման արդյունքները*

763

Общая и физическая химия

<i>Саруханян Э. Р., Даниелян Р. Ш.</i> — Изучение кинетики реакции термического разложения пероксида бензоила в бинарной смеси бензол-пиридин. I. Влияние пиридина на суммарную реакцию разложения пероксида бензоила в бензоле	699
---	-----

Неорганическая химия

<i>Егизарян Дж. П.</i> — Изучение растворимости в четверной взаимной системе 2Na , Cs/SiO_2 , $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C !	704
--	-----

Органическая химия

<i>Есаян Г. Т., Казарян С. М., Григорян Г. Г., Оганесян Э. Е., Ордян М. Б.</i> — Молекулярные соединения циануровой кислоты и ее производных с некоторыми ароматическими аминами	707
<i>Азизов А. М., Бегер Й., Мовсумзаде М. М., Гурбанов П. А.</i> — Взаимодействие дигалогенэфиров с анилином	712
<i>Азизов А. М., Гурбанов П. А., Мовсумзаде М. М.</i> — Взаимодействие дигалогенэфиров с бензиламинами	716
<i>Казарян Р. А., Мкрян Г. М.</i> — Исследования в области ненасыщенных соединений. X. Продукты дегидрохлорирования 1,2,2,3,3-пентахлорбутана и их некоторые превращения	721
<i>Геворкян А. А., Косян С. М., Аракелян А. С.</i> — p -Электронный эффект соседней группы в реакциях элиминирования. Высокая региоселективность элиминирования HX в аллильных системах, обусловленная p -эффектом соседней группы	725
<i>Авакян А. С., Вартанян С. О., Цатинян А. С., Маркарян Э. А.</i> — Производные бензодиоксана. XV. Синтез и фармакологические свойства некоторых N -[1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этил]-замещенных симметричных аминов	733
<i>Айрапетян Г. К., Маркарян Э. А.</i> — Производные ариалкиламинов. XVI. Взаимодействие спиртов и циклических аминов с гидрохлоридами α,β -ненасыщенных иминосоединений	738
<i>Эвоян Э. К., Чухаджян Г. А.</i> — Окислительное присоединение галоидиденов к нульвалентным комплексам палладия	742
<i>Погосян Э. Т., Григорян С. Г., Матнишян А. А.</i> — Термохимическое исследование полимеризации винилацетилена	745
<i>Акопян Л. А., Цатурян И. С., Мацюян С. Г.</i> — Полимеризация пропиоловой кислоты и метилпропиолата в присутствии хлористого палладия	751
<i>Акопян Л. А., Покрикян Э. В., Айрапетян С. М., Мацюян С. Г.</i> — Полимеризационное наполнение поливинилацетата перлитом	755

Краткие сообщения

<i>Чухаджян Г. А., Кургиян К. А., Куколев В. П., Эвоян Э. К., Мелконян Л. Н.</i> — Каталитическое дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена	758
<i>Хачатрян Р. А., Мкртчян Г. А., Залинян С. А., Инджикян М. Г.</i> — О взаимодействии бромистого трифенил-3-фенил-1,2-пропадиенилфосфония с гидратом гидразина	761
<i>Казарян Р. А., Капаламян Э. Е., Мкрян Г. М.</i> — Исследования в области ненасыщенных соединений. XI. Продукты дехлорирования 1,2,3-трихлор-2-бутена	763

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Saroukhanian E. R., Daniellian R. Sh.* — Kinetics of the Thermal Decomposition of Benzoyl Peroxide in Benzene-Pyridine Binary Mixtures. I. The Influence of Pyridine on the Overall Rate of Benzoyl Peroxide Decomposition in Benzene 699

Inorganic Chemistry

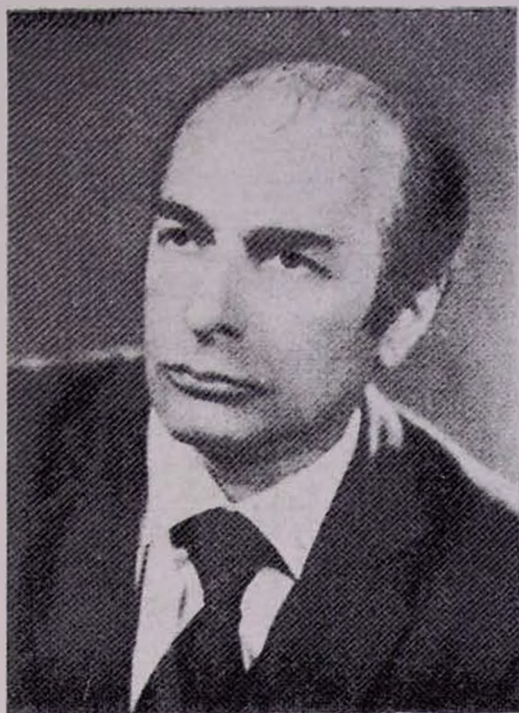
- Yegiazarian J. P.* — Solubility Studies in the Quaternary Interrelated System 2Na^+ , $\text{Ca}^{++}/\text{SiO}_3$, CO_2 — H_2O at 20°C 704

Organic Chemistry

- Yessayan G. T., Kazarian S. M., Grigorian G. G., Oganessian E. Ye., Ordian M. B.* — Molecular Compound Formation Between Cyanuric Acid and its Derivatives and Certain Aromatic Diamines 707
- Azilov A. M., Begler I., Movsumzade M. M., Gurbanov P. A.* — Interaction of Dihalogen Ethers with Aniline 712
- Azilov A. M., Gurbanov P. A., Movsumzade M. M.* — Interaction of Dihalogen Ethers with Benzylamine 716
- Kazarian R. A., Mkrian G. M.* — Studies in the Field of Unsaturated Compounds. X. The Dehydrochlorination Products of 1,2,2,3,3-Pentachlorobutane and Some Conversions 721
- Guevorkian A. A., Kossian S. M., Arakelian A. S.* — The *p*-Effect of Adjacent Groups in Elimination Reactions. The High Regioselectivity of HX Elimination in Certain Allylic Systems Conditioned by the *p*-Effect of an Adjacent Group 727
- Avakian A. S., Vartanian S. O., Tsatinian A. S., Markarian E. A.* — Benzodioxane Derivatives. XV. Synthesis and Pharmacological Properties of Some N-[1-(1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethyl]-substituted Symmetrical Amines 733
- Ayrapetian G. K., Markarian E. A.* — Arylalkylamine Derivatives. XVI. Interaction of Alcohols and Cyclic Amines with Hydrochlorides of α,β -Unsaturated Imines 738
- Evoyan Z. K., Chukhajian G. A.* — Oxidative Addition of Zerovalent Palladium Complexes to Dienehalides 742
- Pogossian E. T., Grigorian S. G., Matnishian A. A.* — Thermochemical Investigation in Vinylacetylene Polymerization 745
- Akopian L. A., Tsaturian I. S., Matsoyan S. G.* — Polymerization of Propiolic Acid and Methyl Propiolate in the Presence of PdCl_2 751
- Akopian L. A., Pokrikian E. V., Ayrapetian S. M., Matsoyan S. G.* — The Polymeric Filling of Polyvinylacetate with Perlite 755

Short Communications

- Choukhajian G. A., Kurginian K. A., Kukolev V. P., Evoyan Z. K., Melkonian L. N.* — Catalytic Dehydrochlorination of 3,4-Dichlorobutene-1 758
- Khachatryan R. A., Mkrtchian G. A., Zalinian S. A., Injikian M. G.* — Interaction of 3-Phenyl-1,2-propadienylphosphonium Bromide with Hydrazine Hydrate 761
- Kazarian R. A., Kaplanian E. Ye., Mkrian G. M.* — Dechlorination Products of 1,2,3-Trichloro-2-butene 763



Глубокоуважаемый АДОЛЬФ АЙРАПЕТОВИЧ!

Ваш славный юбилей Вы встречаете в расцвете творческих сил и потенциальных возможностей. С первых же дней становления Института химической физики Академии наук Армянской ССР Вы отдали все свои знания и энергию для развития теории цепных окислительных процессов, подготовки молодых научных кадров в Армении. Ваши работы получили признание не только в нашей стране, но и за рубежом.

Отделение химических наук Академии, редколлегия „Армянского химического журнала“ и вся химическая общественность республики шлют Вам в день Вашего пятидесятилетия искренние пожелания здоровья и радости творческого труда на долгие годы.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ПИРИДИН

1. ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНА НА СУММАРНУЮ РЕАКЦИЮ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

Э. Р. САРУХАНЯН и Р. Ш. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 I 1981

Показано, что в присутствии пиридина одновременно с радикально-цепным протекает нерадикальное разложение пероксида бензоила, скорость которого намного больше скорости радикальной реакции. Не сохраняется закон аддитивного влияния растворителя. При различных температурах получаются разные зависимости $k_{эфф}$ от концентрации пиридина.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Разложение пероксида бензоила (ПБ) почти во всех растворителях имеет радикально-цепной характер. При низких концентрациях ПБ скорость реакции не зависит от природы растворителя и совпадает со скоростью нецепного мономолекулярного разложения [1—4]. С увеличением концентрации ПБ скорость увеличивается, порядок по ПБ отличается от единицы в результате индуцированного разложения ПБ под влиянием растворителя [1, 4]. В некоторых растворителях (*n*-бутиловый эфир, этиловый спирт) распад ПБ тормозится продуктами реакции [4]. В [5] указывается, что скорость реакции мало зависит от полярности растворителя.

Нами ранее было изучено влияние стирола и винилацетата на скорость нецепного спонтанного разложения ПБ. Было показано, что в случае неполярных и протонноакцепторных растворителей скорость генерации радикалов не зависит от природы растворителя, если растворители не отличаются по полярности или протонноакцепторности [6].

В настоящей работе изучено влияние пиридина на скорость разложения ПБ в бензоле.

Экспериментальная часть

Разложение ПБ изучено йодометрически в интервале температур 65—75° в отсутствие кислорода. Состав реагирующих веществ изменялся в пределах: $[\text{пиридин}]_0 = (0 + 12,4) \text{ М}$; $[\text{ПБ}]_0 = (0,5 + 2) \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $[\text{RNO}\cdot]_0 = (4 + 8) \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Добавление пиридина к реакционной смеси приводит к исчезновению индукционного периода реакции.

С увеличением концентрации пиридина в смеси суммарная скорость процесса увеличивается в 50—100 раз (рис. 1).

Для выяснения характера индукционного периода и влияния на него растворителя нами изучено влияние смеси конечных продуктов реакции и иминоксильного стабильного радикала ($\text{RNO}^\bullet$) на скорость реакции.

Введение в реакционную смесь в бензоле определенного количества реакционной смеси, выдержанной в течение недели, привело к полной остановке реакции на определенное время, после которого шла реакция почти с первоначальной скоростью, причем с увеличением количества введенной добавки продолжительность индукционного периода увеличивалась.

При проведении реакции в пиридине такого эффекта не наблюдается (рис. 2, кр. 1, 2), а при добавлении пиридина к бензолу ($C_{\text{пир}} = 2,5 \text{ M}$) эффект уменьшается (рис. 2, кр. 4, 5, 6).

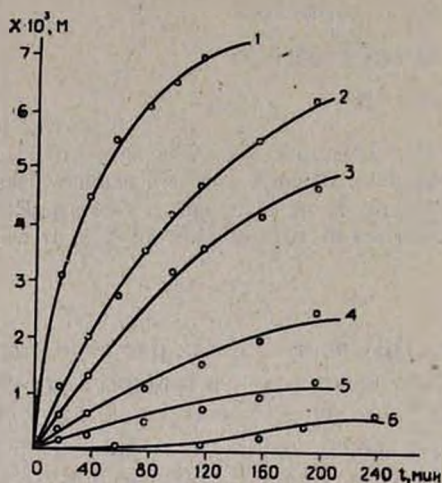


Рис. 1. Кинетические кривые реакции термического разложения ПБ в смеси бензол-пиридин при 70° и концентрации пиридина (M): 1—12,4; 2—9,3; 3—6,2; 4—4; 5—2,5; 6—0. $[\text{ПБ}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$,

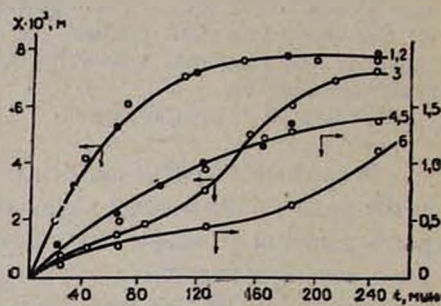


Рис. 2. Кинетические кривые реакции термического разложения ПБ при 70° и $[\text{ПБ}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$: в чистом пиридине 1—без добавки, 2—в присутствии 0,1 мл продукта, 3—в присутствии $[\text{RNO}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$; при концентрации пиридина 2,5 M, 4—без добавки, 5—в присутствии 0,05 мл продукта, 6—в присутствии 0,2 мл продукта.

Можно предположить, что замедление скорости обусловлено продуктом реакции, образующимся в бензоле и не образующимся в пиридине, т. е. в присутствии пиридина меняется механизм реакции.

Опыты с добавлением ($\text{RNO}^\bullet$) показали, что в пиридиновой среде при изменении концентрации ($\text{RNO}^\bullet$) реакция не останавливается полностью, а уменьшается ее скорость, становясь после некоторого времени равной скорости в отсутствие ($\text{RNO}^\bullet$) (рис. 2, кр. 3).

Из кр. 3 рис. 2 следует, что в присутствии пиридина, кроме радикально-цепной реакции, ингибируемой ($\text{RNO}^\bullet$), имеется еще второй путь реакции, механизм которой нельзя считать, по крайней мере радикально-цепным, т. е. в присутствии пиридина радикально-цепная реакция становится нерадикальной.

Суммарная скорость реакции до концентрации ПБ, равной $2 \cdot 10^{-2}$ М, при всех температурах и при любом составе среды описывается уравнением

$$W = k [\text{ПБ}] \quad (1)$$

С увеличением концентрации ПБ кинетическое уравнение принимает вид:

$$W = k_1 [\text{ПБ}] + k_2 [\text{ПБ}]^{1/2} \quad (\text{рис. 3}) \quad (2)$$

Поэтому изучение влияния растворителя проведено при концентрации пероксида, равной $1 \cdot 10^{-2}$ М. Как и следовало ожидать, зависимости $\lg \frac{[\text{ПБ}]_0}{[\text{ПБ}]_0 - x}$ от времени прямолинейны (рис. 4).

Проверен закон аддитивного влияния растворителя. Считая, что доля скорости, соответствующей реакции в бензоле, в уравнении

$$k_{\text{эфф}} = k_b C_b + k_{\text{пир}} \cdot C_{\text{пир}} \quad (3)$$

составляет $k_b C_b$ (где k_b и $k_{\text{пир}}$ — константы скорости в чистом бензоле и пиридине, соответственно), определяем значения $\Delta k = k_{\text{эфф}} - k_b C_b$ для разных концентраций пиридина (табл.). При сохранении закона аддитивности эта разница при разных температурах должна была совпасть со значениями $k_{\text{пир}} \cdot C_{\text{пир}}$. Однако эти величины не совпадают, и при различных температурах получаются разные зависимости.

При 65°

$$\frac{\Delta k}{C_{\text{пир}}} = A + B C_{\text{пир}}^3 \quad (4)$$

где $A = 0,58 \cdot 10^{-4}$, $B = 2,55 \cdot 10^{-7}$;

При 70°

$$\frac{\Delta k}{C_{\text{пир}}} = A' + B' C_{\text{пир}}^2 \quad (5)$$

где $A' = 1,35 \cdot 10^{-4}$, $B' = 7,7 \cdot 10^{-6}$;

При 75°

$$\frac{\Delta k}{C_{\text{пир}}} = A'' + B'' C_{\text{пир}} \quad (6)$$

где $A'' = 1,1 \cdot 10^{-4}$, $B'' = 1,18 \cdot 10^{-4}$.

Значения A , B , A' , B' и A'' , B'' рассчитаны графически. Следовательно, в присутствии пиридина меняется механизм реакции, т. к. во втором члене меняется порядок по пиридину.

В литературе имеются сведения о комплексообразовании между ПБ и пиридином [7, 8]. На основании полученных нами кинетических данных также можно полагать, что пиридин образует с ПБ аддукты различного состава $[\text{ПБ}(\text{Pyr})]_n$, где $1 > n > 5$.

Как и следовало ожидать (4, 5, 6), с увеличением температуры порядок по пиридину уменьшается, т. е. уменьшается устойчивость

аддуктов $[\text{ПБ} \cdot (\text{Pyg})]_n$. О сложном характере реакции можно судить и по зависимостям $\lg k_{\text{эфф}} - \frac{1}{T}$ и $\lg \Delta k - \frac{1}{T}$. Несмотря на то, что при некоторых концентрациях пиридина они прямолинейны, рассчитанные значения энергии активации больше, чем даже при мономолекулярном спонтанном распаде пероксида. Исключение составляет чистый пиридин, где энергия активации составляет $(109,4 \pm 4)$ кДж/моль.

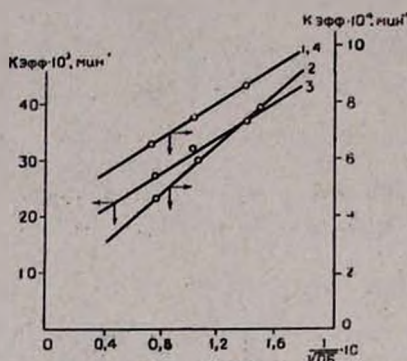


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{эфф}}$ от концентрации ПБ: при 65° 1 — $C_{\text{пир}} = 12,4$ М, 2 — $C_{\text{пир}} = 1,24$ М, при 75° , 3 — $C_{\text{пир}} = 12,4$ М, 4 — $C_{\text{пир}} = 6,2$ М.

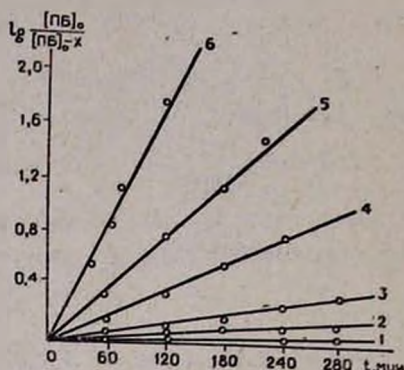


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{[\text{ПБ}]_0}{[\text{ПБ}]_0 - X}$ от времени при 70° концентрации пиридина (М): 1 — 0; 2 — 1,2; 3 — 3,1; 4 — 6,2; 5 — 9,3; 6 — 12,4.

Можно предположить, что в присутствии пиридина одновременно с радикально-цепным протекает нерадикальное разложение ПБ, скорость которого намного больше скорости радикальной реакции.

Таблица

Кинетические параметры реакции разложения ПБ в смеси бензол-пиридин

$C_{\text{пир}}, \text{ М}$	338°К		343°С		348°К	
	$10^4 \cdot k_{\text{эфф}}, \text{ мин}^{-1}$	$10^4 \cdot \Delta k, \text{ мин}^{-1}$	$10^4 \cdot k_{\text{эфф}}, \text{ мин}^{-1}$	$10^4 \cdot \Delta k, \text{ мин}^{-1}$	$10^4 \cdot k_{\text{эфф}}, \text{ мин}^{-1}$	$10^4 \cdot \Delta k, \text{ мин}^{-1}$
0	1,8	0	4,3	0	20,0	0
1,3	2,5	0,9	6,3	2,0	17,0	2,0
2,5	3,0	1,5	8,6	4,4	23,2	12,4
3,1	3,5	2,1	10,0	6,6	26,5	15,0
4,4	4,5	3,3	13,1	12,1	35,7	28,5
6,2	6,0	5,1	35,6	32,7	60,0	52,7
9,3	25,7	25,2	73,4	73,8	115,0	111,3
12,4	73,8	75	173	175	380	386

При сравнении значений $k_{\text{эфф}}$ и Δk видно, что при высоких концентрациях пиридина в смеси подавляется реакция в бензоле (табл), т. к. значения Δk и $k_{\text{эфф}}$ совпадают.

Следовательно, с изменением состава и основности растворителя можно менять направление реакции термического разложения пероксида бензоила.

**ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԻ (ԲՊ) ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼ-ՊԻՐԻԴԻՆԻ
ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՈՒՄ**

**1. ՊԻՐԻԴԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼԻՄ ԲՊ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԳՈՒՄԱՐԱՅԻՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ռ. Շ. ԴԱՆԵԼՅԱՆ

Յույց է տրված, որ պիրիդինի ներկայությամբ ԲՊ շերմային քայքայման ընթացքում ռադիկալային-շղթայական ռեակցիային զուգընթաց տեղի է ունենում ԲՊ-ի ոչ ռադիկալային քայքայում, որի արագությունը շատ մեծ է առաջինից:

Զի պահպանվում լուծիչի ազդեցության ադիտիվության օրենքը: Տարբեր շերմաստիճաններում պիրիդինի կոնցենտրացիայից կախված k_{eff} համար ստացվում են տարբեր առնչություններ՝

$$k_{eff} - k_{benz} \cdot C_{benz} = AC_{pyr} + BC_{pyr}^n$$

որտեղ $1 < n < 5$:

**KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF BENZOYL
PEROXIDE IN BENZENE-PYRIDINE BINARY MIXTURES**

**1. THE INFLUENCE OF PYRIDINE ON THE OVERALL RATE OF BENZOYL
PEROXIDE DECOMPOSITION IN BENZENE**

E. R. SAROUKHANIAN and R. H. DANIELIAN

It has been shown that the decomposition of benzoyl peroxide in the presence of pyridine occurs simultaneously by radical and nonradical mechanisms.

It has been found that the nonradical decomposition rate is higher than that of the radical decomposition. The law of additivity of the action of the solvent is not preserved. Different relations for K_{eff} have been obtained at various temperatures depending on pyridine concentration.

$$K_{eff} - K_{benz} \cdot C_{benz} = A \cdot C_{pyr} + BC_{pyr}^n$$

where $1 < n < 5$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Х. С. Багдасарян, Р. И. Милютинская, ЖФХ, 27, 420 (1953).
2. В. А. Шушунов, Н. А. Соколов, ЖФХ, 32, 1796 (1958).
3. Б. Н. Моргунов, ЖОХ, 25, 493 (1955).
4. P. D. Bartlett, R. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 69, 2299 (1947).
5. D. J. Brown, J. Am. Chem. Soc., 70, 1208 (1948).
6. Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 85 (1981).
7. Э. Г. Новицкий, Г. В. Королев, Пластмассы, 7, 27 (1969).
8. О. А. Вартапетян, О. А. Чалтыкян, С. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 735 (1972).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.739.2 : 541.11/12

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $2\text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{SiO}_3, \text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Дж. П. ЕГИАЗАРЯН

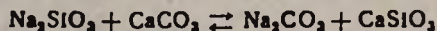
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 II 1982

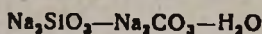
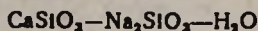
Методом изотермической растворимости при 20° изучена четверная взаимная система $2\text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{SiO}_3, \text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Состав равновесных твердых фаз установлен по методу Шрейнемакерса и подтвержден рентгенографическим и термографическим исследованиями. Установлено, что в системе образуются следующие твердые фазы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , твердые растворы, образованные между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 1, табл. 1, библиографический список 8.

Карбонизация растворов силиката натрия является основной стадией технологического процесса получения ереванитов [1]. Исследование этого процесса показало, что добавка в раствор электролита способствует образованию бесструктурного осадка со свойствами наполнителя [2]. Нам интересно было изучить возможность использования реакции ереванита с оксидами металлов в водной среде при наличии компонентов четверной взаимной системы, в которой возможна химическая реакция



Для выяснения влияния компонентов системы на состав твердых фаз нами проведено исследование взаимодействия в четверной взаимной системе $2\text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{SiO}_3, \text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$, которая складывается из следующих трехкомпонентных систем:



Предварительно была изучена растворимость в тройной системе $\text{CaSiO}_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$. При этом установлено, что при 20° система является простой эвтектической. Точке совместной кристаллизации отвечает осадок состава $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при равновесной жидкой фазе состава $\text{Na}_2\text{SiO}_3-20,3$, $\text{CaSiO}_3-0,30$ масс.%. Относительно остальных систем, входящих в четверную систему, имеются данные в работах [3—5]. В литературе не обнаружено сведений по растворимости в четверной взаимной системе.

Экспериментальная часть

Исследование системы проводили изотермическим методом растворимости при 20°. Исходными веществами служили $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный из растворов метасиликата натрия и хлористого кальция, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.». Равновесие устанавливалось по постоянству химического состава жидкой фазы, которое достигалось через 30 сут. После установления равновесия осадок отделялся от фильтрата и проводился анализ обеих фаз. Жидкую фазу и твердый остаток анализировали на содержание SiO_2 , CaO , Na_2O , CO_2 [6, 7]. Полученные данные пересчитаны на солевой состав (составленный по принципу преимущественного связывания ионов в менее растворимые соли и носящий поэтому условный характер) и состав в ионных процентах.

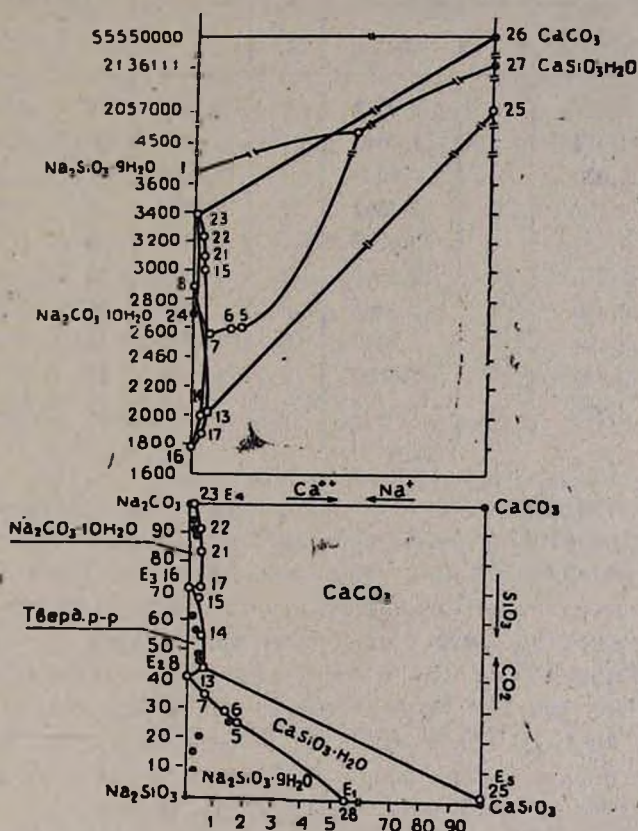


Рис. Изотерма растворимости системы при 20°. Составы растворов, насыщенных: ● — одной, ○ — двумя, □ — тремя твердыми фазами.

Диаграмма растворимости системы (рис.) построена по методу Йенке. Составы твердых фаз определены анализом отжатых осадков, а также методом остатков Шрейнемакенса. Ввиду малой растворимости компонентов CaSiO_3 и CaCO_3 для наглядности масштаб стороны Na_2SiO_3 — CaSiO_3 квадрата увеличен в 10 раз. В результате были установлены поля кристаллизации твердых фаз $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 и твердых растворов, образованных между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Поля выделения твердых фаз

ограничены следующими ветвями совместной кристаллизации: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (от E_1 до E_2), твердых растворов и CaCO_3 (от E_2 до E_3), CaCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (от E_3 до E_4), CaCO_3 и $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (от E_2 до E_5). Состав равновесных твердых фаз подтвержден данными рентгенографического анализа (табл.). Количество молей воды в твердых фазах рассчитано на основании снятых дериватограмм. Полученные данные находятся в полном соответствии с известными в литературе [3, 8].

Таблица

Данные рентгенографического исследования твердых фаз системы
 $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \parallel \text{CaCO}_3$

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		Твер. раствор		CaCO_3	
J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
5	5,888	8	5,0530	9	5,3003	10	3,8600
9	4,913	4	4,0640	4	4,1889	100	3,0379
5	5,022	4	2,9220	4	2,9498	20	2,4947
9	4,177	10	2,7569	10	2,7633	25	2,2846
5	3,450	9	2,6702	9	2,6750	20	2,0923
10	2,950	10	2,3657	10	2,3722	25	1,91256
6	2,460	4	2,1963	5	2,1846	25	1,87548
4	2,384	5	1,9062	6	1,9130	10	1,62499
6	2,330	9	1,6106	9	1,6120	15	1,57888
5	2,236	5	1,3133	5	1,3160	10	1,43672

В силу малой растворимости CaCO_3 и CaSiO_3 получить жидкую фазу, насыщенную ими, затруднительно, поэтому линии моновариантного равновесия, ограничивающие области их кристаллизации, связывают фактически эвтонические точки. Как видно из рисунка, диаграмма растворимости в основном состоит из области кристаллизации наименее растворимого компонента CaCO_3 и составляет 75,36% от площади квадрата Йенеке. Область $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 21,75, область $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —2,05, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ —0,42 и область твердых растворов—0,42%. Таким образом, образование двойных химических соединений при температуре исследования не установлено, и область кристаллизации кальцевосиликатного наполнителя ограничивается ветвями кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 и твердых растворов.

ԼՈՒՍԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 2Na^+ , $\text{Ca}^{++} // \text{SiO}_3^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$
 ՔԱՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՓՈԽԱԴԱՐՁ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 20°-ՈՒՄ

2. Գ. ԵՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծելիությունը և պինդ փազաները 2Na^+ , $\text{Ca}^{++} // \text{SiO}_3^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ բաղադրամասերում համակարգում:

Պարզված է, որ համակարգում բյուրեղանոմ են համակարգի ելանյութերը և պինդ լուծույթները նատրիումի մեթասիլիկատի և կարբոնատի բյուրեղահիդրիտների միջև:

Պինդ ֆազաների անհատականությունը հաստատված է բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրություններով, ինչպես նաև Շրեյնա-մակերսի «մնացորդների» մեթոդով:

SOLUBILITY STUDIES IN THE QUATERNARY INTERRELATED SYSTEM $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{++}/\text{SiO}_3^-, \text{CO}_3^{--}-\text{H}_2\text{O}$ AT 20°C

J. P. YEGIAZARIAN

The solubility and the composition of the solid phases in the title system have been studied. It has been established that the starting materials in the system crystallize out and solid solutions are formed between $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. The individuality of the solid phases has been established by the Schreynemaker method of "residues" and has been confirmed by crystalloptical and roentgenographical investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. И. Далматская, Карбонизация растворов силиката натрия, ЖПХ, 21, 473 (1967).
2. М. Г. Манвелян, Труды Всесоюз. совещ. по химии и технологии глинозема, Ереван, НТИ СНХ Арм. ССР, 1964, стр. 421.
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 17, 375 (1961).
4. R. Wegschelder, H. Walter, Monatsh Chemie, 1907, 663 p.
5. C. R. Burg, R. Redd, J. Chem Soc., 1161, 1933.
6. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных карбонатных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 413.
7. Р. Пришиба, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960, стр. 553.
8. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеотехиздат, М., 1957, стр. 867.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 707—712 (1982 г.).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.87+547.415

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Г. Т. ЕСАЯН, С. М. КАЗАРЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН,
Э. Е. ОГАНЕСЯН и М. Б. ОРДЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило VI 1981

Синтезирован ряд молекулярных соединений циануровой кислоты и ее производных с бензидином, *л,л'*-диаминодифенилметаном и *л,л'*-диаминодифенилметаном. На

примере продукта присоединения циануровой кислоты к бензидину с помощью дифференциального сканирующего калориметра показано наличие в этих соединениях новой кристаллической решетки, что говорит в пользу образования соединений включения. Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 11.

При попытке получить меднобензидиновую комплексную соль циануровой кислоты взаимодействием последней с бензидином и серноокислой медью в водной среде, как это было осуществлено в случае моноэтанолamina, *p*-аминофенола и других аминов [1], нами было замечено, что серноокислая медь не вступает в реакцию, образуется продукт присоединения циануровой кислоты к бензидину в молярном соотношении 1 : 1.

Молекулярные соединения циануровой кислоты и ее производных с веществами основного характера известны в литературе (например, меламинцианурат [2], мочевиначианурат [3], продукты присоединения циануровой кислоты к алкалоидам [4], продукты присоединения моноалкил(фенил)изоциануратов к моноалкил(фенил)замещенным биуретам [5]), однако о природе связи между циануровой кислотой (изоциануратом) и компонентом основного характера достоверных данных нет.

В настоящем сообщении описано получение молекулярных соединений реакцией циануровой кислоты и некоторых ее производных — диаллил-[6], триаллил-[6], трис- γ -хлоркротил-[7], моно- γ -хлоркротил-[7], диаллил- γ -хлоркротил-[8], диаллилбензил-[8, 9], диаллил (3-нитро-4-метоксибензил)изоциануратов [9] — с бензидином (Б), *p,p'*-диаминодифенилметаном (ДДМ), *p,p'*-диаминодифенилаксидом (ДДО). Более простые ароматические амины (анилин, *p*-анизидин, *p*-нитроанилин) в реакцию с циануровой кислотой и ее производными не вступали. Реакция велась при 85—90° в водной среде несмотря на плохую растворимость циануровой кислоты и, в особенности, ее производных в воде. Попытки применить другие растворители — этанол, диметилформамид — не увенчались успехом. Отдельными опытами было выяснено, что эти растворители разрушают синтезированные соединения при нагревании.

Состав полученных молекулярных соединений установлен элементарным анализом. Во всех случаях он соответствовал молекулярному соотношению 1 : 1. Как правило, их температуры плавления намного превышали температуры плавления первоначальных смесей, что говорит в пользу образования новой кристаллической решетки.

В ИК и УФ спектрах синтезированных соединений обнаружены только полосы поглощения, характерные для исходных продуктов, что указывает на отсутствие образования новой химической связи.

Так, например, для бензидинцианурата ИК спектры, $\nu_{\max}$, см^{-1} : 1760, 1720, 1700 ($\text{C}=\text{O}$); 1615, 1500 (аром. кольцо); 3430, 3390, 3320, 3260 ($\text{N}-\text{H}$). УФ спектры $\lambda_{\max}$ (этанол), нм : 285 (для бензидина), 205 (для циануровой кислоты).

Для ДДМ-диаллилизозианурата ИК спектры, $\nu_{\max}$, см^{-1} : 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 3120, 3040 ($\text{HC}=\text{аром.}$), 1580, 1560, 1520 (аром.), 3440, 3420, 3340, 3250 ($\text{N}-\text{H}$); $\delta_{\max}$, см^{-1} : 990, 950 ($\text{HC}=\text{CH}_2$).

Для ДДО-цианурата ИК спектры, $\nu_{\max}$, см^{-1} : 1770, 1750, 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1620, 1510 (аром.), 3450, 3400, 3360, 3340, 3240 ($\text{N}-\text{H}$), $\delta_{\max}$, см^{-1} : 1220 ($\text{C}-\text{O}$).

Следует отметить, что методы ИК, УФ, ЯМР спектроскопии мало приемлемы для исследования соединений включения [10].

Факт образования молекулярных соединений не только с циануровой кислотой и ее N-моно- и N,N'-дизамещенными, имеющими свободный атом водорода, а также с триизоциануратами свидетельствует о том, что в данном случае родство кислота-основание не является необходимым.

Более достоверные сведения о строении синтезированных соединений были получены на примере продукта присоединения циануровой кислоты к бензидину с помощью калориметрического метода, дающего информацию о фазовых переходах; как известно, в случае плавления это обусловлено разрушением кристаллической решетки.

При нагревании до плавления циануровая кислота разлагается. Для бензидина (рис., кр. а) обнаружены три фазовых перехода при 123, 127 и 130°, соответствующие температурам плавления разных модификаций бензидина. Последних при микроопределении температуры плавления оказалось пять [11].

Для бензидинцианурата (рис., кр. б) наблюдаются два фазовых перехода. Первый—с незначительной величиной при 130°, совпадающий с температурой плавления высокоплавкой модификации бензидина, второй—при 212°. Как известно, фазовый переход, имеющий резко острую форму, характерен для плавления органических кристаллических веществ. Высокая температура фазового перехода отражает плавление кристалла иного строения, чем бензидин.

Определена также энтальпия фазового перехода— $\Delta H=32, 51 \text{ кДж/моль}$. Такая величина энтальпии характерна для теплот плавления органических кристаллических веществ.

Экспериментальная часть

Исходные производные циануровой кислоты получены по методам [6—9]. ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометре UR-20 в области 400—3600 см^{-1} ; образцы приготовлены в виде прессованных пластинок с бромистым калием. Отсутствие взаимодействия с последним установлено контрольной записью спектров в виде пасты со фторированным маслом. УФ спектры сняты на приборе «Specord UV-VIS».

ИК и УФ спектроскопическое исследование проведено в ИОХ АН Арм.ССР под руководством Ф. С. Киноян.

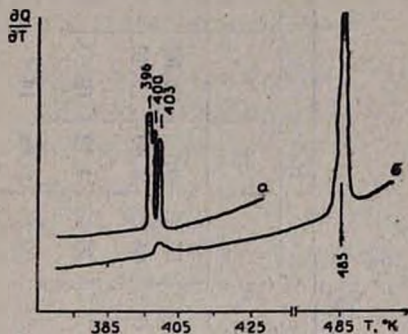
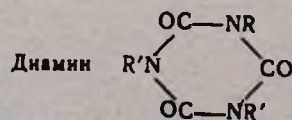


Рис. Калориметрограммы: а — бензидина, б — бензидинцианурата.



Таблица

R	R'	Ди- амин	Т. пл. смеси, °C	Т. пл. продукта реакции, °C (из воды)	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Б	не ясна	210—212	94	57,41	5,23	23,00	—	57,50	4,80	23,37	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	92	175—176	66	64,02	5,40	17,42	—	64,12	5,60	17,81	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	72—74	203—204	76	56,42	4,72	16,90	8,50	56,79	4,98	17,43	8,71
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	78—80	88—90	31	69,86	6,82	14,43	—	69,57	6,00	14,49	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	—	93—95	79	62,09	6,05	14,43	7,52	62,31	5,82	14,54	7,37
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	85—87	100—102	45	64,35	5,84	15,74	—	64,21	5,54	15,50	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	не ясна	80—82	78	66,80	5,82	16,28	—	66,51	5,24	16,17	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CClCH}_3 \end{array}$	.	87—89	108—110	90	56,14	5,33	12,16	18,23	56,01	5,19	12,10	18,41
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	ДДМ	87—90	152—153	95	69,53	6,18	17,46	—	69,86	6,14	17,19	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	90—92	165—167	86	57,26	4,90	16,28	8,33	57,76	5,29	16,85	8,54
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	ЛДО	107—108	185—187	68	53,95	5,09	21,57	—	54,71	4,56	21,23	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	115—117	194—196	51	62,05	5,92	17,54	—	61,61	5,62	17,11	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	85—87	148—149	78	54,41	5,08	16,45	8,15	54,61	4,79	16,76	8,50

Получение молекулярных соединений. Эквимолекулярную смесь циануровой кислоты (ее производного) с ароматическим диамином тщательно размельчают в агатовой ступке и определяют ее температуру плавления. К смеси прибавляют воду в количестве, достаточном для растворения при 85—90° (на 0,05 моля исходных продуктов 600—800 мл воды). Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане при механическом перемешивании 3—4 ч. Образовавшийся после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат в вакуум-сушилке при 75—80°. Полученные молекулярные соединения представляют собой бесцветные или слегка окрашенные в серый цвет блестящие пластинки. Их выходы и характеристики приведены в таблице.

Исследование бензидинцианурата калориметрическим методом

Калориметрические снимались на дифференциальном сканирующем калориметре «Elmer DSC-1B». Температурный интервал прибора от 173 до 780°K (—100 + —507°С); чувствительность $4,19 \cdot 10^{-4}$ — $4,19 \cdot 10^{-5}$ Дж. Образцы нагревались со скоростью 8°/мин.

Для температурной калибровки прибора использовались стандартные вещества—индий (т. пл. 429°K) и олово (т. пл. 505°K), для энергетической калибровки—олово, энтальпия плавления которого $\Delta H_{\text{пл}} = 60,76$ Дж/г.

Энтальпию плавления образцов определяли по формуле

$$\Delta H_{\text{об}} = \frac{\Delta H_{\text{ол}} \cdot T_{\text{ол}} \cdot S_{\text{об}}}{S_{\text{ол}} \cdot T_{\text{об}}}$$

где $S_{\text{ол}}$, $S_{\text{об}}$ — площади фазовых переходов олова и образца, соответственно; $T_{\text{ол}}$, $T_{\text{об}}$ — навески эталона (4,9 мг) и образца (до 40 мг).

ՅԻԱՆՈՒՐԱԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻՍՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

**Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Ս. Մ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻՂՈՐՅԱՆ,
Է. Ե. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ**

Սինթված են ցիանուրաթվի և նրա մի շարք չհագեցած ածանցյալների մոլեկուլային միացություններ բենզիդինի, պ,պ'-դիամինոդիֆենիլմեթանի և պ,պ'-դիամինոդիֆենիլօքսիդի հետ:

Բենզիդինցիանուրատի օրինակի վրա կալորիմետրիկ եղանակով ցույց է տրված, որ սինթեզված միացություններում առաջանում է նոր բյուրեղային կառուցվածք: Այդ հանգամանքը հիմք է տալիս ենթադրելու, որ գործ ունենք «ներառման» միացությունների հետ:

MOLECULAR COMPOUND FORMATION BETWEEN CYANURIC ACID AND ITS DERIVATIVES AND CERTAIN AROMATIC DIAMINES

G. T. YESSAYAN, S. M. KAZARIAN, G. G. GRIGORIAN,
E. E. OVANISSIAN and M. B. ORDIAN

Molecular compounds have been obtained by the interaction of cyanuric acid (isocyanurates) with benzidine, *p,p'*-diaminodiphenyl methane and *p,p'*-diaminodiphenyl oxide.

It has been established that these products have a new crystal structure and appear to be "inclusive" compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян, В. П. Куколев, А. Ю. Степанян, Г. А. Исаян, И. Ф. Бучнев, Р. О. Багдасарян, С. А. Сафарян, С. М. Кочарян, А. А. Бурназян, А. А. Саркисян, О. Г. Хачатрян, Авт. свид. СССР № 363731 (1972), Бюлл. изобр. № 4 (1973).
2. V. Kominek, J. Formáček, Пат. ЧССР 119708 (1966); РЖХ, 1968, 19Н243.
3. G. Wiedemann, Ann. Phys., 74, 83 (1848).
4. Ad. Claus, O. Putensen, J. pr. Chem., [2] 38, 208 (1888).
5. J. W. Close, J. Am. Chem. Soc., 75, 3619 (1953).
6. Th. C. Frazier, Ed. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chem., 25, 1944 (1960).
7. Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян, Г. А. Исаян, Р. С. Мкртчян, С. Р. Апинян, Арм. хим. ж., 28, 332 (1975).
8. Г. Т. Есаян, А. Н. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
9. А. Н. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 29, 731 (1976).
10. Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, М., 1958, стр. 20.
11. C. Weygand, Naturwiss., 2, 408 (1936/37); С. А., 1, 4095 (1937).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 712—716, (1982 г.).

УДК 547.867.511

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНЭФИРОВ С АНИЛИНОМ

А. М. АЗИЗОВ, Я. БЕГЕР, М. М. МОВСУМЗАДЕ и П. А. ГУРБАНОВ

Институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку
Секция химии горной академии, ГДР, Фрейберг

Поступило 17 V 1982

При взаимодействия анилина с дигалогенэфирами в зависимости от природы галогена и структуры дигалогенэфиров образуются продукты замещения одного или обоих атомов галогена с образованием галогенэфиров, фенилморфолинов или диаминовэфиров.

Табл. 1. библи. ссылок 5.

Ранее [1] было изучено взаимодействие хлорекса с анилином.

В настоящей работе осуществлена реакция анилина с 1,5-дибром-, 1,5-дибром-2-метил-, 1,5-дибром-2,2-диметил-, 1,5-дибром-2-бутил- и 1,5-дибром-2-амил-3-оксапентанами в растворе толуола, приведшая к соответствующим фенилморфолинам по схеме:

MOLECULAR COMPOUND FORMATION BETWEEN CYANURIC ACID AND ITS DERIVATIVES AND CERTAIN AROMATIC DIAMINES

G. T. YESSAYAN, S. M. KAZARIAN, G. G. GRIGORIAN,
E. E. OVANISSIAN and M. B. ORDIAN

Molecular compounds have been obtained by the interaction of cyanuric acid (isocyanurates) with benzidine, *p,p'*-diaminodiphenyl methane and *p,p'*-diaminodiphenyl oxide.

It has been established that these products have a new crystal structure and appear to be "inclusive" compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян, В. П. Куколев, А. Ю. Степанян, Г. А. Исаян, И. Ф. Бучнев, Р. О. Багдасарян, С. А. Сафарян, С. М. Кочарян, А. А. Бурназян, А. А. Саркисян, О. Г. Хачатрян, Авт. свид. СССР № 363731 (1972), Бюлл. изобр. № 4 (1973).
2. V. Kominek, J. Formáček, Пат. ЧССР 119708 (1966); РЖХ, 1968, 19Н243.
3. G. Wiedemann, Ann. Phys., 74, 83 (1848).
4. Ad. Claus, O. Putensen, J. pr. Chem., [2] 38, 208 (1888).
5. J. W. Close, J. Am. Chem. Soc., 75, 3619 (1953).
6. Th. C. Frazier, Ed. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chem., 25, 1944 (1960).
7. Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян, Г. А. Исаян, Р. С. Мкртчян, С. Р. Апинян, Арм. хим. ж., 28, 332 (1975).
8. Г. Т. Есаян, А. Н. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
9. А. Н. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 29, 731 (1976).
10. Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, М., 1958, стр. 20.
11. C. Weygand, Naturwiss., 2, 408 (1936/37); С. А., 1, 4095 (1937).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 712—716, (1982 г.).

УДК 547.867.511

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНЭФИРОВ С АНИЛИНОМ

А. М. АЗИЗОВ, Я. БЕГЕР, М. М. МОВСУМЗАДЕ и П. А. ГУРБАНОВ

Институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку
Секция химии горной академии, ГДР, Фрейберг

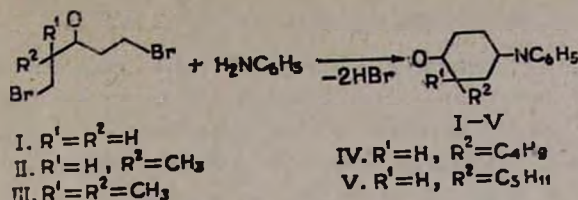
Поступило 17 V 1982

При взаимодействиях анилина с дигалогенэфирами в зависимости от природы галогена и структуры дигалогенэфиров образуются продукты замещения одного или обоих атомов галогена с образованием галогенэфиров, фенилморфолинов или диаминовэфиров.

Табл. 1. библиограф. ссылок 5.

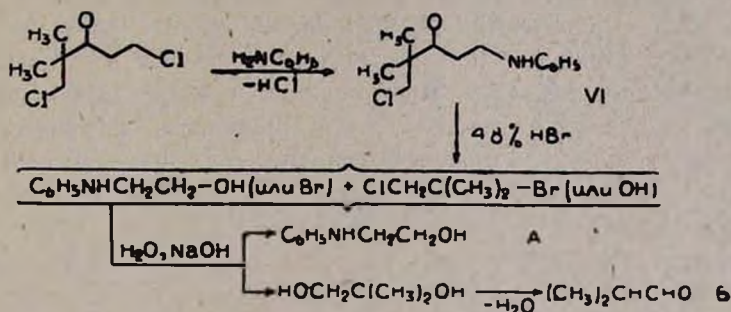
Ранее [1] было изучено взаимодействие хлорекса с анилином.

В настоящей работе осуществлена реакция анилина с 1,5-дибром-, 1,5-дибром-2-метил-, 1,5-дибром-2,2-диметил-, 1,5-дибром-2-бутил- и 1,5-дибром-2-амил-3-оксапентанами в растворе толуола, приведшая к соответствующим фенилморфолинам по схеме:

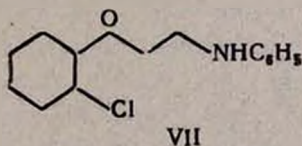


Строение фенилморфолинов установлено на основании ПМР спектров соединений I и III. Сигналы протонов в группах $\text{>NCH}_2\text{—OCH}_2\text{—}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ соединения I появляются в области 3,0, 3,7 и 7,1 м. д., соответственно. В ПМР спектре III сигналы протонов —CH_3 , >NCH_2 , $\text{—OCH}_2\text{—}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ групп проявляются в областях 1,15, 2,8, 3,625 и 6,7 м. д., соответственно. Интегрирование дает соотношение протонов 6 : 4 : 2 : 5.

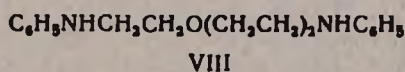
Изучено также взаимодействие 1,5-дихлор-2,2-диметил-3-оксапептана с анилином. Оказалось, что в отличие от соответствующего дибромэфира при этом образуется только монозамещенный продукт. Строение соединения VI установлено расщеплением под действием 48% бромистоводородной кислоты и последующим гидролизом.



В случае 2-(2-хлорэтокс)-1-хлорциклогексана анилином также замещается галоген, находящийся в β -хлорэтоксирадикале, и продуктом реакции является соединение VII.



Взаимодействие 1,7-дибром-3-оксапептана с анилином в основном приводит к замещению обоих атомов галогена на аминную группу с образованием диамина.



В ИК спектре соединения VIII полоса поглощения N—H связи проявляется в области от 3450 до 3300 см^{-1} , характерной для ароматического вторичного амина.

В ПМР спектре сигналы протонов $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, $-\text{OCH}_2-$, $\begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{NH}$ и C_6H_5- групп проявляются в областях 1,3, 2,65—2,90, 3,48 и 6,15—7,15 м. д., соответственно. Интегрирование дает соотношения протонов 4:4:4:2:10, соответственно, согласующиеся с вычисленным.

Физические константы, а также данные элементного анализа синтезированных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборах FX-60 фирмы «Varian» с рабочей частотой 6 МГц и BS 487С фирмы «Tesla» с рабочей частотой 80 МГц. ИК опектр снят на приборе UR-20. Чистота исходных и некоторых полученных продуктов проверялась на хроматографе ЛХМ-8МД модели 3. Детектор-катарометр, колонки спиральные размером 2000×3 мм, наполнитель 5% силиконовый эластомер SE 301, нанесенный на инертный носитель ТНД-СМ-Н, газ-носитель—водород (скорость 0,5 мл/с), температурный режим изотермический.

Исходные диалогенэфиры синтезированы по известной методике [2—4].

4-Фенилморфолин I. К кипящему раствору 11,6 г (0,05 моля) бромкса в 30 мл толуола при перемешивании прибавлялось по каплям 14 г (0,15 моля) анилина в 10 мл толуола в течение 3 ч. Реакционная смесь нагревалась еще 12 ч. По окончании к остатку добавлялось 4 г (0,1 моля) NaOH в 50 мл воды с перемешиванием. Органический слой отделялся от водного и сушился. Отгонялись толуол и под уменьшенным давлением избыток анилина. Из остатка перегонкой выделено 7,35 г (90, 2%) I с т. кип. 76°/2 мм, т. пл. 52—53° [1].

Аналогично вышеописаному из соответствующих 1,5-дибром-3-оксапентанов и анилина получены фенилморфолины II—V, а также N,N'-дифенил(3-оксагептилен)диамин VIII (табл.).

N-(1-Хлор-2,2-диметил-3-оксапентил)анилин VI. Смесь 8,85 г (0,05 моля) 1,5-дихлор-2,2-диметил-3-оксапентана, 14 г анилина, 30 мл толуола кипятилась 24 ч и обрабатывалась вышеописанным образом. Выделено 5,65 г (49,67%) VI с т. кип. 134°/2 мм, n_D^{20} 1,5354, d_4^{20} 1,0845 (табл.).

Аналогично получено соединение VII (табл.).

Эфирное расщепление N-(1-хлор-2,2-диметил-3-оксапентил)анилина. В колбе, соединенной с ректификационной колонкой длиной 50 см, нагревали 4 г VI с 20 мл 48% бромистоводородной кислотой 4 ч. По охлаждении маточный раствор переносили в делительную воронку и экстрагировали эфиром. После разделения эфирную часть сушили над Na_2SO_4 . После отгонки эфира к остатку прибавляли 20 мл воды и NaOH до слабо щелочной реакции и нагревали в той же колбе. Вначале колонка работала как обратный холодильник, спустя же 1 ч температура повышалась и по мере образования изобутиральдегид отгонялся при 60—65°. Повторной перегонкой получен 1 г (78,99%) изобутиральдегида с т. кип. 63°, d_4^{20} 0,7901, n_D^{20} 1,3743.

Таблица

Результаты взаимодействия дигалогенэфиров с анилином

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементный анализ, %			
						найденно/вычислено			
						C	H	N	Cl
I 4-Фенилморфолин	90	76/2	53	—	—	73,60 73,62	7,88 7,98	8,41 8,59	—
II 2-Метил-4-фенилморфолин	88	83/2	48	—	—	74,31 74,58	8,29 8,47	7,63 7,91	—
III 2,2-Диметил-4-фенилморфолин	77	101/3	—	1,0353	1,5442	75,47 75,39	8,51 8,90	7,00 7,33	—
IV 2-н-Бутил-4-фенилморфолин	74	109/2	—	0,9960	1,5339	76,61 76,71	9,00 9,59	6,83 6,39	—
V 2-н-Амил-4-фенилморфолин	73	154/6	—	0,9980	1,5295	77,13 77,25	9,45 9,87	6,00 6,01	—
VI N-(1-Хлор-2,2-диметил-3-окса- пентил)анилин	69	134/2	—	1,0845	1,5354	63,41 63,30	7,54 7,91	6,46 6,15	15,31 15,60
VII 3-(β-Хлорциклогексил)-3-окса- пропиламин	74	178/4	27	1,112 ¹⁷	1,5477 ²¹	66,27 66,27	7,64 7,89	5,41 5,52	14,03 14,00
VIII N,N'-Дифенил(β-оксагептилен)- диамин	64	192/2	—	1,0661	1,5867	76,21 76,06	8,41 8,45	9,72 9,86	—

Из маточного раствора обычным способом выделено 2,1 г (87,1%) N-фенилэтанолamina с т. кип. 152°/11 мм, n_D^{20} 1,5780, d_4^{20} 1,093 [5]. Найдено %: C 70,30; H 8,14; N 10,51. Вычислено %: C 70,01; H 8,03; N 10,22.

ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԻԼԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԱԶԻԶՈՎ, Յ. ԲԵԳԵՐ, Մ. Մ. ՄՈՎՍՈՒՄԶԱԴԵ և Գ. Ա. ԳՈՒՐԲԱՆՈՎ

Ուսումնասիրվել է մի քանի դիհալոգեններին փոխազդեցությունը անիլինի հետ:

Պարզվել է, որ հալոգենների ատոմների նուկլեոֆիլային տեղակալումը կախված է ինչպես հալոգենների բնույթից, այնպես էլ դիհալոգենների կառուցվածքային ֆակտորից:

INTERACTION OF DIHALOGEN ETHERS WITH ANILINE

A. M. AZIZOV, I. BEGER, M. M. MOVSUMZADE and P. A. GURBANOV

The interaction of certain dihalogen ethers with aniline has been investigated. It has been found that the nucleophilic substitution of halogen atoms depends upon the nature of the halogens, as well as upon the structure of the dihalogens.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kamm, Waldo, J. Am. Chem. Soc., 43, 2225 (1921).
2. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, ЖОрХ, 7, 412 (1971).
3. М. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, А. Л. Шабанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2031 (1972).
4. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2028 (1972).
5. Fluka Catalogue 1982/81. Copyright, 1982 by Fluka AG. Buchs, p. 451.

Армянский химический журнал т. 35, № 11, стр. 716—721 (1982 г.)

УДК 547.867.554

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНЭФИРОВ С БЕНЗИЛАМИНОМ

А. М. АЗИЗОВ, П. А. ГУРБАНОВ и М. М. МОВСУМЗАДЕ

Институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку

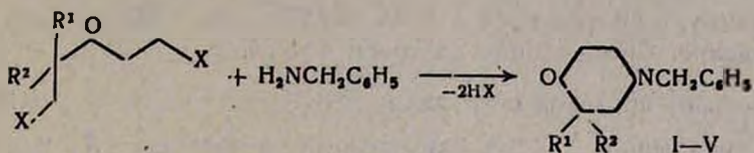
Поступило 17 V 1982

Реакция бензиламина с β, β' -дигалогенэфирами приводит к соответствующим 4-бензилморфолинам. В случае 2-(2-хлорэтоксн)-1-хлорэтоксигексана бензиламином замещается галоген, находящийся в 2-хлорэтоксигексана. Выяснено, что при взаимодействии 1,8-дигалоген-3,6-диоксооктанов с бензиламином образуется 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазониин.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Ранее [1] было изучено взаимодействие бензиламина с дийоддиэтиловым эфиром при кипячении в спиртовом растворе в присутствии ацетата и этилата калия. При этом выход бензилморфолина составлял 50—60%.

Наличие удобного метода синтеза β, β' -дигалогендиалкиловых эфиров [2—4] различного строения позволяет изучить реакцию некоторых галогенэфиров с бензиламином. Выяснено, что бензиламин легко вступает в реакцию с 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром)-, 1,5-дихлор(или 1,5-дибром)-2-метил-, 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром)-2,2-диметил-3, 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром)-2-бутил- и 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром)-2-амил-3-оксапентанами с образованием соответствующих 4-бензилморфолинов с высокими выходами.



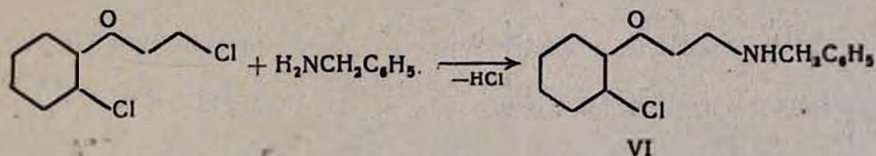
- I. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; II. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; III. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; IV. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9$;
V. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_5\text{H}_{11}$.

Реакции проводились в среде диоксиана при нагревании до 100° в избытке бензиламина в течение 2 (X=Br) и 6 ч (X=Cl).

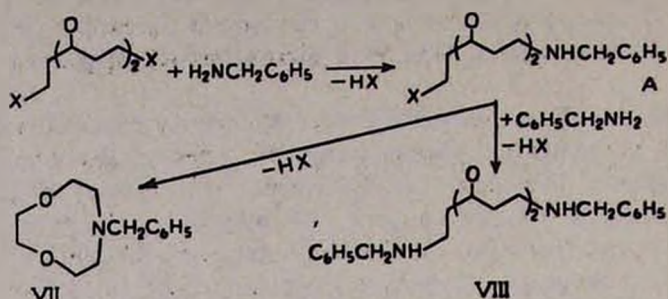
Установлено, что увеличение алкильного радикала в β -галогенэтоксисрадикале понижает выход соответствующих бензилморфолинов.

В ПМР спектре 2-метил-4-бензилморфолина сигналы протонов $-\text{CH}_3$, >NCH_3- , $-\text{OCHR}-$, $-\text{OCH}_2-$, $\text{>NCH}_2\text{Ar}$ и C_6H_5- групп проявляются в областях 0,9—0,975, 2,425, 3,275—3,425, 3,55 и 7,025 м. д., соответственно.

Взаимодействие 2-(2-хлорэтокс)-1-хлорциклогексана с бензиламином приводит к образованию соединения VI.



Нами изучено также взаимодействие бензиламина с 1,8-дихлор-(или 1,8-дибром)-3,6-диоксаоктаном. При этом продуктами реакции являются 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин (VII) и 1,5-дибензиламино-3,6-диоксаоктан (VIII). Предполагается, что в начале реакции образуется монозамещенный промежуточный продукт А, который либо циклизуется, либо взаимодействует с новой молекулой бензиламина с образованием линейного продукта.

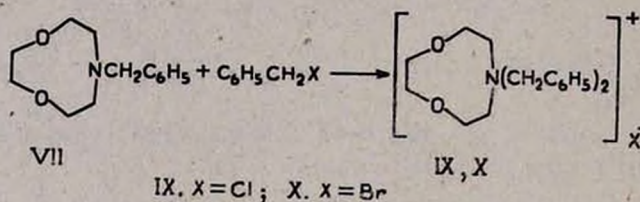


В ПМР спектре VII сигналы протонов $\text{>NCH}_2\text{—}$, $\text{—OCH}_2\text{—}$, $\text{>NCH}_2\text{Ar}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ групп проявляются в областях 2,6, 3,35, 3,375 и 7,15 м. д., соответственно. Соотношение протонов 4:8:2:5.

Сигналы протонов в группах $\text{>NCH}_2\text{—}$, $\text{—OCH}_2\text{—}$, $\text{>NCH}_2\text{Ar}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ соединения VIII обнаруживаются в областях 1,7, 2,575, 3,39, 3,575 и 1,162 м. д., соответственно. Соотношение протонов 2:4:8:4:10.

Выход продукта VII увеличивается до ~50% в присутствии триэтиламина. Образовавшийся при этом предполагаемый промежуточный продукт A после соответствующей обработки смешивается с суспензией металлического натрия в толуоле.

Показано, что 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазониин (VII) в ацетоне легко образует четвертичные соединения аммония с бензилгалогенидами.



В ПМР спектре водного раствора IX, кроме сигнала при 5,075 м. д. наблюдаются сигналы протонов $\text{>N}^+\text{CH}_2\text{—}$, $\text{—OCH}_2\text{—}$, $\text{>N}^+\text{CH}_2\text{Ar}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ групп в областях 3,275, 3,875, 4,25 и 7,625 м. д, соответственно.

Физические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе BS 487 С фирмы «Tesla» с рабочей частотой 80 МГц. Сольвент CCl_4 и H_2O . Чистота исходных и некоторых конечных продуктов проверялась на хроматографе ЛХМ-8МД модели 3. Детектор-катарометр, колонки спиральные размером $l=2000$ мм, $d=3$ мм, наполнитель 5% силиконовый эластомер SE-301, нанесенный на инертный носитель ТНД-СМ-Н, газ-носитель—водород (скорость 0,5 мл/с), температурный режим изотермический.

Результаты взаимодействия дигалогенэфиров с бензиламином

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементный анализ, %			
					найденно, вычислено			
					C	H	N	Cl
I 4-Бензилморфоллин	92 (90,06)*	79/2	1,0252	1,5299	74,38 74,58	7,91 7,47	7,63 7,91	—
II 2-Метил-4-бензилморфоллин	88 (86,18)	88/2	1,0039	1,5216	75,10 75,39	8,47 8,90	7,46 7,33	—
III 2,2-Диметил-4-бензилморфоллин	86 (62,00)	59/2	0,9954	1,5133	75,81 76,10	9,03 9,27	6,04 6,83	—
IV 2-н-Бутил-4-бензилморфоллин	84 (79,10)	118/3	0,9785	1,5143	77,05 77,25	9,61 9,87	6,00 6,01	—
V 2-н-Амил-4-бензилморфоллин	86 (73,11)	126/3	0,9686	1,5095	77,64 77,73	11,07 10,12	6,05 5,67	—
VI 3-(β-Хлорциклогексил)-3-оксапропилбензиламин	76	184/4	1,0772	1,5320	67,47 67,29	8,54 8,22	5,34 5,23	13,41 13,27
VII 7-Бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин	9 (15,02)	127/3	1,0651	1,5257	70,72 70,59	9,05 8,60	6,47 6,33	—
VIII 1,8-Дибензиламино-3,6-диоксаоктан	63 (67,07)	226/3	1,0491	1,5398	72,91 73,17	8,21 8,54	8,47 8,54	—

* В скобках указан выход по дихлорэфиру.

Исходные диалогенэфиры синтезированы по известной методике [2—4].

4-Бензилморфолин (I). К кипящему раствору 11,6 г (0,05 моля) бромекса, 50 мл сухого диоксана при перемешивании прибавлялось по каплям 16,05 г (0,5 моля) бензиламина в течение 2 ч. К реакционной смеси добавлялось 4 г (0,1 моля) NaOH в 50 мл воды. Раствор упаривался до половины объема и после охлаждения и прибавления 50 мл эфира перемешивался 30 мин. Органический слой отделялся и сушился. Из экстракта отгонялся эфир и под уменьшенным давлением бензиламин. Из остатка перегонкой выделено 82,20 г (92,6%) 4-бензилморфолина (I) с т. кип. $79^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5299, d_4^{20} 1,0252.

Аналогично получены соединения II—VI (табл.).

7-Бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин (VII) и 1,8-дибензиламино-3,6-диоксаоктан (VIII). К 100 мл кипящего диоксана при перемешивании одновременно в течение 2 ч по каплям прибавлялись растворы 16,14 г (0,15 моля) бензиламина в 20 мл диоксана и 9,35 г 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктана в 20 мл диоксана. По окончании реакционная смесь кипятилась еще 4 ч. К реакционной смеси добавлялось 4 г (0,1 моля) NaOH в 50 мл воды, после чего раствор обрабатывался. Аналогично получен I. Получено: 1. 1,66 г (15,02%) 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонина (VIII) с т. кип. $127^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5257, d_4^{20} 1,0651 (табл.); 2. 11,0 г (67,07%) 1,8-дибензиламино-3,5-диоксаоктана (IX) с т. кип. $226^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5398, d_4^{20} 1,0491 (табл.).

7-Бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин (VIII). Смесь 9,35 г (0,05 моля) 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктана и 5,35 г (0,05 моля) бензиламина, 5,05 г воды, после чего раствор обрабатывался. Аналогично получен I. По окончании реакционная смесь охлаждалась и выпавшие кристаллы отделялись от раствора, затем фильтрат прибавлялся по каплям к суспензии 2,3 г натрия в 250 мл толуола с перемешиванием. Температура реакционной смеси поддерживалась при 80° 4 ч. Затем к смеси прибавлялось 3,1 г (0,05 моля) пропилового спирта для уничтожения оставшегося натрия. Нагревание продолжалось 1 ч при 80° . По окончании охлажденная смесь промывалась водой и сушилась с сернистым натрием. Отгонялся толуол. Из остатка выделено 48,6% 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонина с т. кип. $127^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5257, d_4^{20} 1,0651.

7,7-Дибензил-1,4,7-диоксазоний хлорид (IX). Смесь 2,21 г (0,01 моля) 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонина, 1,27 г (0,01 моля) бензилхлорида и 20 мл ацетона нагревалась в колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 12 ч. По окончании упариванием удалялся ацетон. Осадок промывался эфиром, после перекристаллизации из ацетона он имел т. пл. 164° . Найдено %: C 69,37; H 7,00; N 4,45; Cl 9,83. Вычислено %: C 69,06; H 7,48; N 4,03; Cl 10,22. Выход 1,6 г (46,04%).

Аналогично синтезирован 7,7-дибензил-1,4,7-диоксазоний бромид (X) с т. пл. $178—179^{\circ}$ (спирт-эфир). Найдено %: C 61,34; H 5,97; N 3,21; Br 19,87. Вычислено %: C 61,22; H 6,63; N 3,57; Br 20,41. Выход 3,0 г (76,53%).

ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԵՔԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԱԶԻԶՈՎ, Պ. Ա. ԳՈՒՐԲԱՆՈՎ Լ Մ. Մ. ՄՈՎՍՈՒՄԶԱԴԵ

Ուսումնասիրվել է բենզիլամինի և դիհալոգենեթերների փոխազդեցությունը:

1,8-Դիհալոգեն-3,6-դիօքսաօքտանների և բենզիլամինի փոխազդեցությունից առաջանում է 7-բենզիլպերհիդրո-1,4,7-դիօքսազոլին: Մետաղական նատրիումի առկայությանը հաջող պայմաններ է ստեղծում ռեակցիաների շրջանառության համար:

INTERACTION OF DIHALOGEN ETHERS WITH BENZYLAMINE

A. M. AZIZOV, P. A. GURBANOV and M. M. MOVSUMZADE

The interaction of several dihalogens with benzylamine has been investigated. 1,8-Dihalo-gen-3,6-dioxaoctanes yielded 7-benzylperhydro-1,4,7-dioxazolines when treated with benzylamine. The presence of metallic sodium in the reaction mixture favours the cyclisation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Clarke, J. Chem. Soc., 101, 1808 (1912).
2. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, ЖОрХ, 7, 412 (1971).
3. М. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, А. Л. Шабанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2031 (1972).
4. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2028 (1972).

Армянский химический журнал, 35, № 11, стр. 721—726 (1982 г.)

УДК 547.412.731.4+542.944+547.413.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. ПРОДУКТЫ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 1,2,2,3,3-ПЕНТАХЛОРБУТАНА И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. А. КАЗАРЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирят», Ереван

Поступило 15 VI 1981

Хлорированием 1,2,3-трихлор-2-бутена получен 1,2,2,3,3-пентахлорбутан и изучено его дегидрохлорирование.

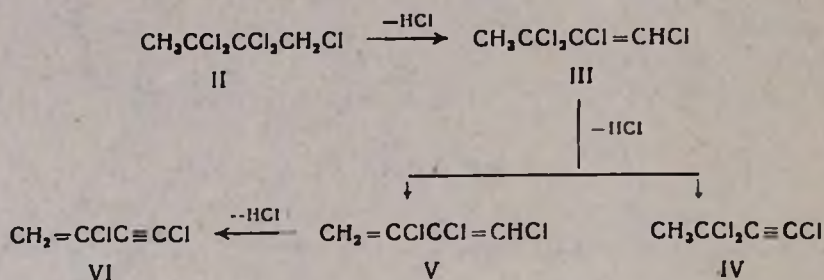
Библ. ссылок 2.

Нами сообщалось [1] о разработке доступного способа получения 1,2,3-трихлор-2-бутена.

В настоящей работе получен продукт хлорирования 1,2,3-трихлор-2-бутена (I) и изучено его дегидрохлорирование.

Трихлорбутен I легко хлорируется с образованием почти с количественным выходом (93, 1%) 1,2,2,3,3-пентахлорбутана II. Последний получен с аналогичным выходом также хлорированием 2,3,3-трихлор-1-бутена, который получается одновременно с трихлорбутеном I при дегидрохлорировании 1,2,3,3-тетрахлорбутана [1].

При избирательном дегидрохлорировании пентахлорбутана II при 30—35° действием 40% спиртового раствора едкого натра в молярном соотношении пентахлорбутана и едкого натра 1:1,5 получен 1,2,3,3-тетрахлор-1-бутен (III) с выходом 81,6%. Реакция сопровождается образованием некоторого количества побочных продуктов—1,3,3-трихлор-1-бутина (IV), 1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена (V) и 1,3-дихлор-3-бутен-1-ина (VI). Продукт 4,1-отщепления хлористого водорода—2,3,3,4-тетрахлор-1-бутен—не обнаружен.



При дегидрохлорировании тетрахлорбутена III в более жестких условиях (80—85°) действием спиртовой щелочи наряду с соединениями IV и V получается значительное количество ближе не изученных высококипящих продуктов.

Дегидрохлорированием тетрахлорбутена III действием едкого кали в дioxане при 85—90° удалось получить трихлорбутиин IV с выходом 62,6%. Лучшие результаты (выход IV 60,9%) получили при дегидрохлорировании тетрахлорбутена III действием водного раствора едкого натра в присутствии катамина AB [1] при 105° с одновременной отгонкой продуктов реакции.

Дегидрохлорирование пентахлорбутана II действием водных растворов едкого натра в присутствии катамина AB при низких температурах происходит значительно медленнее, а при высоких протекает неизбежно, поэтому остановить реакцию на первой стадии и получить тетрахлорбутен с хорошим выходом затруднительно.

Нам удалось получить трихлорбутиин с 52% путем одностадийного дегидрохлорирования пентахлорбутана II действием водного раствора едкого натра, взятого в избытке при 105—110° в присутствии катамина AB.

Отдельными опытами показано, что дихлорбутенин VI образуется не в результате дегидрохлорирования трихлорбутиина IV, а является продуктом отщепления хлористого водорода от трихлорбутадиена V. При действии водного раствора едкого кали при 105—110° на IV и V трихлорбутиин остался практически без изменения, а трихлорбутадиен V образовал значительное количество дихлорбутенина VI. Несмотря на

сравнительную легкость образования VI из трихлорбутадиена V получить его с хорошими выходами затруднительно из-за его полимеризации.

Хлорированием тетрахлорбутена III получен 1,1,2,2,3,3-гексахлорбутан XI (93,8%), который действием спиртовой щелочи легко (при 35—40°) отщепляет хлористый водород, превращаясь в 1,1,2,3,3-пентахлор-1-бутен (XII) (выход 86,6%). При дегидрохлорировании последнего двойным молярным количеством спиртовой щелочи при 80—85° 1, 1, 2, 3-тетрахлор-1,3-бутадиена (XIII) получилось всего 8,8%.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром; разделительной колонкой служили стальной капилляр с диаметром 3 мм и длиной 2 м, полиэтиленгликольсебацатат 5% на хромосорбе G, газ-носитель—гелий, 40—60 мл/мин, 120—160°. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

1,2,2,3,3-Пентахлорбутан (II). а) Через 159,5 г (1 моль) I (по ГЖХ смесь 85% *транс*- и 15% *цис*-формы) при перемешивании и охлаждении пропускали газообразный хлор так, чтобы температура не поднималась выше 70°, до почти полного реагирования взятого трихлорбутена I (по ГЖХ). Фракционированием реакционной смеси выделили 214,6 г 93,1% пентахлорбутана II, т. кип. 85—86°/10 мм, d_4^{20} 1,5270, n_D^{20} 1,5108, т. пл. 31°. Найдено %: Cl 76,49. $C_4H_2Cl_5$. Вычислено %: Cl 77,0.

б) Аналогично из 159,5 г (1 моль) 2,3,3-трихлор-1-бутена получили 209,8 г (91,02%) пентахлорбутана II, т. кип. 85—86°/10 мм, n_D^{20} 1,5106, т. пл. 31°.

1,2,3,3-Тетрахлор-1-бутен (III). К раствору 30 г (0,75 моля) едкого натра, 0,2 г нитрозодифениламина в 50 мл этанола медленно прибавляли 115,3 г (0,5 моля) пентахлорбутана II, поддерживая температуру путем охлаждения 30—35°, смесь перемешивали 4 ч. Реакционную смесь разбавили водой, масляный слой отделили, высушили над хлористым кальцием. Выделенное масло по ГЖХ содержало 85,2% III, 0,7% IV, 2,1% V, 10,4% исходного II, следы VI и 1,6% высококипящих продуктов.

Трихлорбутадиен V в смеси идентифицирован по ГЖХ сравнением с эталонным соединением [1]. Соединения IV и VI оказались идентичными с полученными в нижеописанных опытах трихлорбутином IV и дихлорбутенином VI.

Высококипящие продукты ближе не изучены, вероятно, являются продуктами присоединения спирта к IV и VI. Ректификацией смеси выделено 79,2 г (81,6%) III, т. кип. 81—83°/30 мм, d_4^{20} 1,4396, n_D^{20} 1,5120. Найдено %: Cl 72,9. $C_4H_4Cl_4$. Вычислено %: Cl 73,2. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1568 (—CCl=CHCl). Выделено также 9,7 г исходного пентахлорбутана II, т. кип. 85—86°/10 мм, n_D^{20} 1,5108.

1,3,3-Трихлор-1-бутин (IV). а) К раствору 22,8 г (0,4 моля) порошкообразного едкого кали, 0,1 г нитрозодифениламина в 24 г диоксиана прибавили 38,8 г (0,2 моля) тетрахлорбутена III. Смесь интенсивно перемешивали, нагревали при 85—90° 3 ч. Образовавшиеся полимеры

(2,8 г) отделили, после чего реакционную смесь разбавили водой, масло отделили, сушили над CaCl_2 . По ГЖХ, выделенное масло (24 г) содержало ~0,5% VI, 84,2% IV, 1% V и 14,3% исходного III. Фракционированием смеси выделили 19,3 г (62,3%) IV, т. кип. 55–56°/50 мм, d_4^{20} 1,3025, n_D^{20} 1,4865. Найдено %: Cl 67,62. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3$. Вычислено %: Cl 67,6. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2260 ($\text{C}\equiv\text{CCl}$). Выделено также 2,1 г исходного III, т. кип. 82–83°/30 мм, n_D^{20} 1,5120. Остаток в колбе (~1,5 г) содержал смолистые продукты.

б) К раствору 16 г (0,4 моля) едкого натра, 0,25 г катамина АБ в 37 мл воды в присутствии 0,1 г нитрозодифениламина при перемешивании и нагревании при 105° прикапывали 38,8 г (0,2 моля) III, при этом продукты реакции одновременно отгоняли из реакционной среды (для полного удаления органики к концу опыта в реакционную колбу прибавили воду и отгонку продолжали). Из смеси отделили масло, сушили над CaCl_2 . Выделенное масло (28,8 г), по ГЖХ, содержало 72,9% IV, 27,1% исходного III, следы VI и V. Ректификацией выделили 19,2 г (60,9%) IV, т. кип. 55–56°/50 мм, n_D^{20} 1,4865, 7,5 г (19,3%) исходного III, т. кип. 82–83°/30 мм, n_D^{20} 1,5120. Из реакционной колбы выделили 5 г черного зернистого полимера.

в) Аналогично к раствору 32 г (0,8 моля) едкого натра, 0,4 г катамина АБ в 64 мл воды при перемешивании и нагревании при 105–110° прикапывали 46,1 г (0,2 моля) пентахлорбутана II. Полученное масло (25,2 г), по ГЖХ, содержало 69,2% IV, 13,7% III, 17,1% исходного II, следы VI и V. Ректификацией выделено 16,4 г (52,1%) IV, т. кип. 55–56°/50 мм, n_D^{20} 1,4862, 3,1 г (8%) III, т. кип. 82–83°/30 мм, n_D^{20} 1,5120; 4,4 г (т. кип. 85–86°/10 мм, n_D^{20} 1,5108) исходного II.

Из реакционной колбы после перегонки с водяным паром выделили 6,4 г полимерного продукта.

1,3-Дихлор-3-бутен-1-ин (VI). К 28,5 г (0,5 моля) едкого кали, 42,5 г воды, 0,5 г катамина АБ, 0,2 г нитрозодифениламина при перемешивании при 105–107° медленно (в течение 2,5 ч) прикапывали 31,5 г (0,2 моля) трихлорбутадиена V и одновременно через дефлегматор отгоняли продукты реакции. Отогнанное масло отделяли от воды, стабилизировали фентиазином и высушивали над CaCl_2 . Выделенное масло (22,8 г), по ГЖХ, содержало 28,8% VI и 71,2% исходного трихлорбутадиена V. Из реакционной колбы выделено 4,2 г смолистого продукта. Фракционировкой масла выделили 5,2 г (21,5%) VI, т. кип. 42–43°/85 мм, d_4^{20} 1,2366, n_D^{20} 1,5060. Найдено %: Cl 58,7. $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 58,68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (>C=C<), 2260 ($-\text{C}\equiv\text{CCl}$). Выделено также 15,1 г (47,9%) исходного V, т. кип. 52°/25 мм.

Дихлорбутенин—быстро полимеризующееся вещество, при стоянии без стабилизатора в течение нескольких минут полностью полимеризуется. Полимер при нагревании разлагается.

Действие водного раствора едкого кали на трихлорбутин IV в присутствии катамина АБ. Аналогично предыдущему к водному раствору (11,4 г) едкого кали в присутствии катамина АБ прибавляли 15,7 г

(0,1 моля) IV. В результате опыта выделено 14,2 г масла, которое, согласно ГЖХ, является практически неизменившимся исходным трихлорбутином IV.

1,1,2,2,3,3-Гексахлорбутан (XI). Через 58,2 г (0,3 моля) III пропустили газообразный хлор. После экзотермической реакции перемешивание при 60—70° продолжали почти до полного реагирования исходного III (по ГЖХ). Полученный продукт продували азотом и ректификацией выделили 74,6 г (93,8%) гексахлорбутана XI, т. кип. 105—107°/10 мм, d_4^{20} 1,6100, n_D^{20} 1,5320. Найдено %: Cl 80,10. $C_4H_4Cl_6$. Вычислено %: Cl 80,37.

1,1,2,3,3-Пентахлор-1-бутен (XII). К раствору 12 г (0,3 моля) едкого натра в 23 мл этилового спирта прикапывали 53 г (0,2 моля) гексахлорбутана XI и поддерживали температуру 40°, продолжали перемешивание в течение 5 ч. Реакционную смесь разбавили водой. Из масляного слоя после сушки над $CaCl_2$ и ректификацией выделили 39,6 г (86,6%) пентахлорбутена XII, т. кип. 80—81°/10 мм, d_4^{20} 1,5604, n_D^{20} 1,5330. Найдено %: Cl 77,45. $C_4H_3Cl_5$. Выделено %: Cl 77,68.

Действие спиртового раствора едкого кали на пентахлорбутен XII. Смесь 11,4 г (0,2 моля) едкого кали, 11,4 г этилового спирта, 22,85 г (0,1 моля) XII и 0,3 г нитрозодифениламина перемешивали при 80—85° 8 ч. Смесь разбавляли водой, отделившийся масляный слой, содержащий значительное количество смолистого продукта, отогнали с водяным паром. Из выделившегося масла (15,4 г) после сушки над $CaCl_2$ фракционировкой выделили 1,7 г (8,8%) XIII, т. кип. 64—66°/20 мм, n_D^{20} 1,5283 [2]; и 9,9 г (43,4%) исходного XII, т. кип. 80—81°/10 мм. После перегонки с водяным паром в колбе осталось 5,8 г смолистого продукта.

При попытке дегидрохлорировать тетрахлорбутадиен XIII в вышеуказанных условиях почти весь продукт осмолился.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Х. 1,2,2,3,3-ՊԵՆՏԱԽԼՈՐԲՈՒՏԱՆԻ ԴԵԶԻԴՐՈՐԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Ե Դ. Մ. ՄԻՐՅԱՆ

1,2,3,3-Տրիքլոր-2-բուտենի քլորացումից ստացված է 1,2,2,3,3-պենտաքլորբուտան և ուսումնասիրված է նրա դեհիդրոքլորացման կարգը: Ցույց է տրված, որ 1,2,2,3,3-պենտաքլորբուտանից հիմքերի ազդեցությամբ մեկ մոլեկուլ քլորաջրածնի պոկումը տեղի է ունենում բացառապես 1,2-դրոթյամբ, առաջացնելով 1,2,3,3-տետրաքլոր-1-բուտեն: Այս ռեակցիայի ժամանակ որպես կողմնակի արդյունքներ գոյանում են 1,3,3-տրիքլոր-1-բուտին, 1,2,3-տրիքլոր-1,3-բուտադիեն և 1,3-դիքլոր-2-բուտեն-1-ին, որոնք հանդիսանում են 1,2,3,3-տետրաքլոր-1-բուտենի հետագա դեհիդրոքլորացման արգասիք:

Հետորդական դեհիդրոքլորացման ճանապարհով ստացված են՝ 1,2,3,3-տետրաքլոր-1-բուտեն, 1,3,3-տրիքլոր-1-բուտին և 1,3-դիքլոր-2-բուտեն-1-ին

(1,2,3-տրիքլոր-1,3-բուտադիենից) համապատասխանաբար 89, 62 և 41%
հլքերով:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

X. THE DEHYDROCHLORINATION PRODUCTS OF 1,2,2,3,3-PENTACHLOROBUTANE AND SOME CONVERSIONS

R. A. KAZARIAN and G. M. MKRIAN

1,2,2,3,3-Pentachlorobutane is obtained by the chlorination of 1,2,3-trichloro-2-butene and the order of its dehydrochlorination has been studied.

It has been shown that the elimination of one molecule of hydrogen chloride from this compound by the action of alkalies takes place almost exclusively from 1,2-position yielding 1,2,3,3-trichloro-1-butene. 1,3,3-Trichloro-1-butyn, 1,2,3-trichloro-1,3-butadiene and 1,3-dichloro-2-buten-1-yn (from 1,2,3-trichloro-1,3-butadiene) are obtained as by products in the dehydrochlorination of 1,2,3,3-tetrachloro-1-butene. 1,2,3,3-Tetrachloro-1-butene, 1,3,3-trichloro-1-butyn and 1,3-dichloro-2-buten-1-yn are obtained as a result of a stepwise selective dehydrochlorination in yields of 89; 62 and 41% respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).

Армянский химический журнал, т. 35, № 1, стр. 727—732 (1982 г.)

УДК 547.1+547.37+547.320

р-ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

ВЫСОКАЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ НХ
В АЛЛИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ р-ЭФФЕКТОМ
СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ

А. А. ГЕВОРКЯН, С. М. КОСЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1980

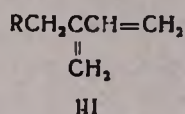
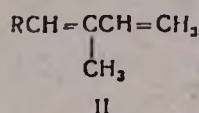
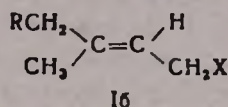
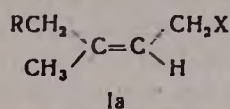
Показано, что аллильные соединения I при отщеплении НХ преимущественно образуют менее замещенные 1,3-диены. Для объяснения привлечен р-эффект соседней группы.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Согласно общепринятым представлениям, в реакциях элиминирования алкилгалогениды преимущественно образуют термодинамически,

алкилониевые соединения—кинетически контролируемые продукты [1].

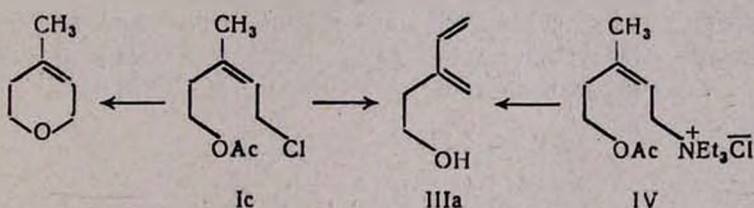
Исходя из вышесказанного надо было полагать, что аллильные соединения I, как винилгоги соответствующих им алкилгалогенидов и алкилониевых соединений, будут подчиняться указанным выше закономерностям.



Хотя прямых доказательств приведенных рассуждений, насколько нам известно, в литературе нет, тем не менее этот принцип находит свое приложение при определении строения продуктов реакции (см., например, [2]).

В этом отношении интересными кажутся те данные, которые мы получили при превращении 1-хлор-3-метил-5-алкокси(ациокси)-2-алкенов в 1,3-диены.

Было замечено, что 1-хлор-3-метил-5-ацетокси-2-пентен (Ic, R=OAc, X=Cl) [3] под влиянием едких щелочей в основном дает 4-метилдигидро-2H-пиран и лишь частично подвергается дегидрохлорированию с образованием известного диеноспирта IIIa [4]. Триэтиламмониевая же соль IV хлорида Ic в тех же условиях дает IIIa с препаративным выходом.



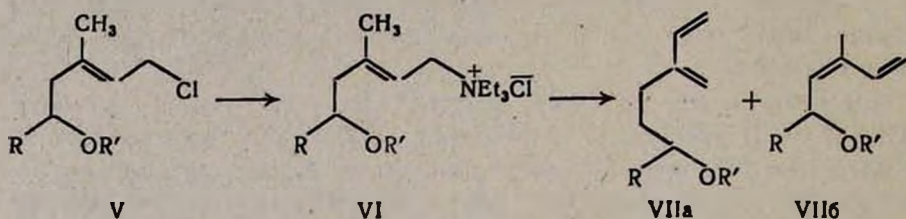
Полученный результат в соответствии с общепринятыми представлениями можно было объяснить тем, что исходный хлорид и полученная аммониевая соль имеют *цис*-конфигурацию ацетоксиэтильной (триэтиламмониевой) группы, а дегидрохлорирование (и отщепление аммонийной группы) преимущественно идет за счет протонов того радикала, который находится в *транс*-положении по отношению к группе, содержащей нуклеофунную группу.

Но в рамках развиваемых нами представлений о влиянии *p*-электронов соседней группы на региоселективность отщепления [5] преимущественное образование монозамещенного 1,3-диена могло быть обусловлено также влиянием *p*-эффекта соседней группы.

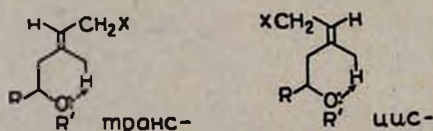
Для получения дополнительных данных нами подвергнут дегидрохлорированию один из углеводородных аналогов рассматриваемого ряда—3-метил-3-хлор-2-гептен. Выяснилось, что в этой молекуле, как и

следовало ожидать исходя из [5], реакция элиминирования идет не-региоселективно ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{C}_4\text{H}_9)=\text{CH}_2 : \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_2\text{H}_5 = 45:55$). Отсюда можно заключить, что наличие *p*-электронов в соседней группе действительно сказывается на региоселективности элиминирования.

Видимо, по этой причине нами при совместном дегидрохлорировании пары *Z*, *E*-1,3-дихлорбутенов-2 [6] (приводящих к хлоропрену) едким натром обнаружена большая реакционная способность у *Z*-изомера, в котором отщепляющиеся атомы имеют возможность взаимодействовать друг с другом по схеме *p*-электронного содействия [5]. Поэтому с целью распознавания движущих сил региоселективности дегидрохлорирования хлоридов I (и их аммониевых солей) мы проводили ту же реакцию с рядом других аналогичных соединений, но имеющих *транс*-конфигурацию интересующих нас групп. Они были получены по [7] присоединением α -хлорэфиров к изопрену, а затем введены в реакцию с триэтиламином. Как и в случае соединений I и IV, полученные V и VI в основном давали монозамещенные диены VII с региоселективностью более 76% (табл. 1).



Получение монозамещенных 1,3-диенов из пары *Z*,*E*-изомеров алкоксихлоралкенов, как нам кажется, согласуется с нашими представлениями о *p*-электронном содействии соседней группы в реакциях элиминирования: влияние *p*-электронов эфирного хлорода стереоизомеров осуществляется по схеме, не зависящей от конфигурации олефина.



Указанное взаимодействие, видимо, осуществляется по мере растягивания связи C-X и возникновения ионной пары аллильного карбкатиона, способствующей расшатыванию α -протонов γ -алкильных групп аллильной системы. Но поскольку дополнительному воздействию со стороны *p*-электронов соседней группы подвергаются только протоны метильной группы, депротонирование преимущественно идет за счет протонов метильной группы аллильной системы и образуются менее замещенные 1,3-диены.

Другим объяснением наблюдаемых фактов можно считать то, что при взаимодействии 1-хлор-3-метил-6-ацетокси-2-пентена с аминами [3] происходит инверсия конфигурации, а получающаяся *транс*-аммониевая соль реагирует по схеме своего рода *син*-отщепления аналогично [8]

без участия *p*-электронов соседней группы. Иначе говоря, можно было предполагать, что у соединений I 1,4-отщепление идет легче за счет радикалов, находящихся в *сим*-положении [8].

Для исключения этой альтернативы мы провели дополнительное доказательство строения аминнов, получающихся из 1-хлор-3-метил-5-ацетокси-2-пентена. При помощи ГЖХ было показано, что, например, соль, образовавшаяся из 1-диэтиламино-3-метил-5-ацетокси-2-пентена [3] и хлористого бензоила при нагревании превращается в исходный хлор-ацетат, циклизующийся с едким натром в 4-метилдигидро-2Н-пиран.



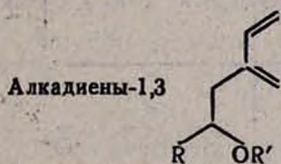
Это говорит о том, что в условиях эксперимента изменения конфигурации двойной связи рассматриваемых систем не происходит.

Экспериментальная часть

Чистоту, идентичность и соотношение изомерных соединений определили при помощи ГЖХ на приборах ЛХМ-8Д с катарометром и «Хром-4». Разделение проводили на аналитических набивных колонках длиной 2 м с 5% апиезона Л и М на хроматоне и 10% ПЭГ 20М на инертоне. Температура разделения 120—150°, скорость газа-носителя (гелий) 50—80 мл/мин.

ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А. ПМР спектры сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренним стандартом служил ТМС.

Таблица 1

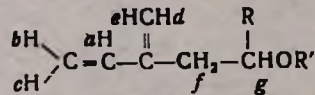


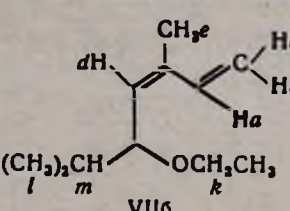
R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		Соотношение VIIa, VIIb по ГЖХ
						С	Н	С	Н	
CH(CH ₃) ₂	CH ₃	42	61—63/10	0,892	1,4845	72,91	10,42	73,47	10,20	100:0
CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	50	55—57/12	0,874	1,4575	77,89	11,75	78,46	11,11	76:24
H	H	43	61—62/10	0,826	1,4520	78,52	11,36	78,57	11,90	100:0

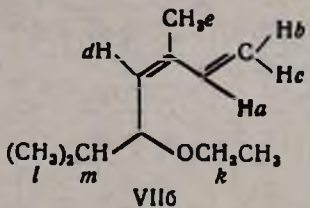
E-1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкены получили по известной схеме [7]. Взаимодействие 1-диэтиламино-3-метил-5-ацетокси-2-пентена [3] и

Таблица 2

Спектральные характеристики соединений VIIa



R'	R	С п е к т р ПМР, δ, м. д.								ИК спектр, см ⁻¹
		H _a	H _b , H _c , H _d , H _e	H _f , H _g , H _k , H _l , H _m						
H	H	6,3 м 1H	4,7 м + 5,2 ш. с 4H	2,4 τ · 3,6 τ 2H 2H					995, 1609, 1621, 3105	
CH ₃ <i>k</i>	CH(CH ₃) ₂ <i>m l</i>	6,3 м 1H	4,7 м + 5,2 ш. с 4H	2,3 д 3,6 м 3,2 с 0,9 д 1,8 м 2H 1H 3H 6H 1H					992, 1590, 1625, 3095	
CH ₂ CH ₃ <i>k</i>	CH(CH ₃) ₂ <i>m l</i>	6,3 м 1H	4,7 м + 5,2 ш. с 4H	2,3 д 3,6 м 3,4 κ 0,92 д 1,8 м 2H 1H 2H 6H 1H					990, 1589, 1625, 3090	
 VIIб		H _a	H _d	H _b , H _c	H _e , H _g , H _k , H _l , H _m					
		6,3 м 1H	6,3 м 1H	5,3 д 2H	1,78 ш. с 3,6 м 3,4 κ 0,92 д 1,8 м 3H 1H 2H 6H 1H					



хлористого бензоила проводили аналогично [9] в бензоле. Выпавшую соль промывали бензолом, нагревали до 150°, выдерживали при этой температуре 3—5 мин, реакционную смесь растворили в бензоле и хроматографировали. В результате разложения получился хлорацетат Ic. Обработка бензольного раствора полученного хлорида Ic едким натром привела к 4-метилдигидро-2H-пирану, идентичному с известным образцом.

Дегидрохлорирование 1-хлор-3-метил-5-алкокси(ациокси)-2-алкена. Смесь 0,2 моля хлоралкена V, 0,6 моля триэтиламина и 20 мл бензола нагревают в колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром, на водяной бане 35—40 ч. Выпавшую в осадок соль отделяют от углеводородного слоя экстракцией последнего эфиром. Оставшуюся соль растворяют в 20 мл воды и в течение 10 мин прикапывают к горячему 70% раствору едкого кали. Температуру снижают до 40—50° и продолжают перемешивание еще 2 ч. Выделившийся углеводородный слой экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния.

Выходы, некоторые физико-химические константы, данные элементного анализа и соотношение изомеров приводятся в табл. 1, спектральные данные—в табл. 2.

Аналогичные результаты получаются (ГЖХ контроль) при прикапывании V к горячему (80—90°) раствору трет-бутилата натрия в диметилсульфоксиде.

ՀԱՐԵՎԱՆ ԽՄԻԻ *p*-ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԷՅԵԿՏԸ ՊՈԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

ԱՐԼԱՅԻՆ ՍՐՍՏԵՄԵՐՈՒՄ ՀԱՐԵՎԱՆ ԽՄԻԻ *p*-ԷՅԵԿՏՈՎ ՊԱՅՄԱՆԱՎՈՐԱՄ
HX-Ի ՊՈԿՄԱՆ ԲԱՐՁՐ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Մ. ԺՈՍՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՐԱՔԵԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ I տիպի ալիլային միացություններում, շնորհիվ հարևան խմբի *p*-էֆեկտի, HX-ի պոկումը բերում է քիչ տեղակալած 1,3-դիենների առաջացմանը:

THE *p*-EFFECT OF ADJACENT GROUPS IN ELIMINATION REACTIONS

THE HIGH REGIOSELECTIVITY OF HX ELIMINATION IN CERTAIN ALLYLIC SYSTEMS, CONDITIONED BY THE *p*-EFFECT OF AN ADJACENT GROUP

A. A. GUEVORKIAN, S. M. KOSSIAN and A. S. ARAKELIAN

It has been shown that both Z and E-1-chloro-3-methyl-5-alkoxy (or acyoxo)-2-alkenes are dehydrochlorinated and their triethylammonium salts are cleaved by the action of alkalies to form almost exclusively less substituted 1,3-dienes.

This fact is in agreement with the assumption made previously about the ability of the lone pair electrons of the adjacent group to reverse the regioselectivity of the elimination contrary to the Zaitsev rule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973; Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977; В. Х. Сондерс, Реакции элиминирования в растворе, в кн. «Химия алкенов» под ред. С. Патая, Изд. «Химия», 1969, стр. 98; Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, Изд. «Мир», 1970; О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, М., 1964; Л. А. Яновская, Современные теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», М., 1978; А. С. Днепровский, Т. И. Темникова, Теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», Л., 1979; М. А. Алескеров, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., 47, 235 (1978); D. V. Banthorp, Elimination Reactions, Elsevir Publ. Co., London, 1963; D. L. McLennan, Tetrah., 31, 2999 (1975).
2. J. N. Coker, T. E. Londergan, T. E. Mortens, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 77, 5546 (1955); А. А. Погосян, Г. Г. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, Э. Е. Кап-ланиян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 27, 615 (1974).
3. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезалян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
4. S. Nunomoto, Y. Yamashita, J. Org. Chem., 44, 4788 (1979).
5. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
6. L. F. Hatch, S. J. Ballin, J. Am. Chem. Soc., 71, 1039 (1949).
7. С. А. Вартанян, А. А. Геворкян, Изв. АН Арм.ССР, 14, 133 (1961); А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
8. J. Sicher, L. Joslin, Synthesis, 1977, 786.
9. Я. Л. Гольдфарб, Р. М. Испирян, Л. И. Белецкий Изв. АН СССР, 1969 (4), 923.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 733—737 (1982 г.)

УДК 547.841+547.335,2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

XV. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ N-[1-(1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2-ИЛ)-1-ЭТИЛ]-ЗАМЕЩЕННЫХ СИММЕТРИЧНЫХ АМИНОВ

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН, А. С. ЦАТИНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

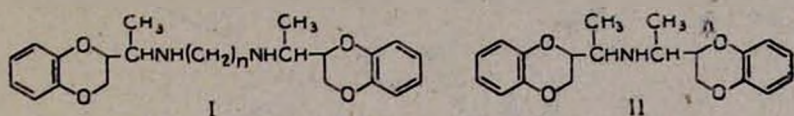
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

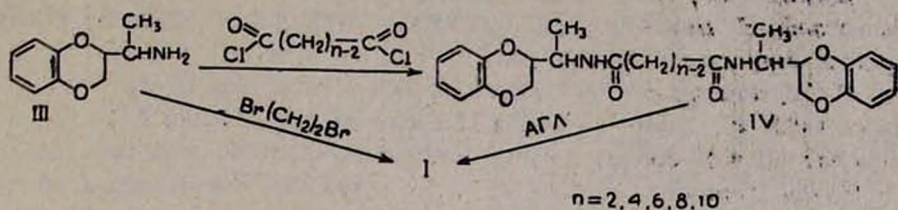
Взаимодействием (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина (III) с дихлорангидридами некоторых алифатических дикарбоновых кислот и дальнейшим восстановлением полученных диамидов IV алюмогидридом лития (АГЛ) синтезированы соответствующие диамины I. Разработаны пути синтеза ди(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина (II). Изучены адрено-, симпато- и холинолитические свойства гидрохлоридов I и II. Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Большое число холинолитических, гипотензивных и бронхорасширяющих средств представляет собой дизамещенные производные алкилендиаминов. К ним относятся регутензин, гексалпреналин, сферофинин и др. [1, 2]. Из производных 1,4-бензодиоксана подобен им в структурном отношении 1,4-бис(1,4-бензодиоксан-2-ил-метил)пиперазин — сильный симпатолитик, известный в медицинской практике под названием дибозан [3].

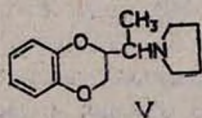
В развитие исследований по поиску новых фармакологически активных соединений среди симметричных аминов и диаминов бензодиоксанового ряда нами синтезированы алкилендиамины I и амин II,



Синтез диаминов I осуществлен по схеме

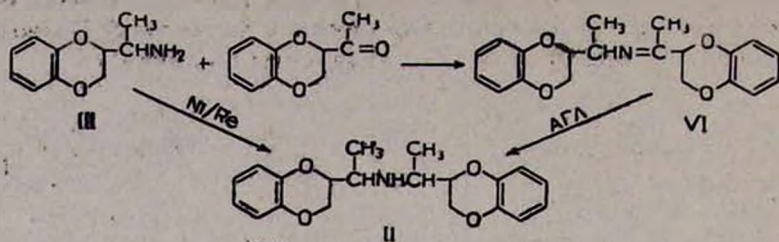


Конденсацией (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина с дихлорангидридами щавелевой, янтарной, адипиновой, пробковой и себадиновой кислот в присутствии пиридина получены диамины IV, восстановленные АГЛ до диаминов I. Была предпринята попытка синтезировать соединения I ($n=2,4$) алкилированием первичного амина III 1,2-этилен- и 1,4-бутилендибромидом. Если в первом случае нам удалось получить целевой продукт с выходом 60%, то во втором основной продукт представлял собой N-[(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этил]пирролидин (V), выделенный пропусканием реакционной смеси через колонку с окисью алюминия. Кроме того, на ТСХ были обнаружены пятна, соответствующие исходному амину III и I ($n=4$), который не удалось выделить в чистом виде.



В масс-спектре V имеется пик молекулярного иона (M^+ 233) и все характерные осколки. В ПМР спектре обнаружены следующие сигналы протонов, δ , м. д.: 1,18 д (3H, CH_3), 1,67 м (4H, CH_2CH_2), 2,58 м (5H, CHN $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix}$), 3,8—4,26 м (3H, диоксановое кольцо, 6,7 с (4H, аром.).

ди-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этиламин (II) синтезирован двумя путями—самоконденсацией амина III в присутствии никеля Ренея [4] и восстановлением АГЛ основания Шиффа VI, полученного взаимодействием III с 2-ацетил-1,4-бензодиоксаном. Первый путь синтеза оказывался удобнее второго (относительно высокий выход, одностадийность).



Данные ИК, ПМР и масс-спектропии, элементного анализа и тонкослойной хроматографии полностью подтвердили строение и чистоту всех полученных соединений.

В ИК спектре VI обнаружена полоса поглощения $C=N$ связи в области 1680 см^{-1} , исчезающая в II после восстановления АГЛ. В масс-спектрах VI и II имеются соответствующие пики молекулярных ионов.

В ИК спектрах диамидов IV обнаружены интенсивные полосы поглощения NH группы (3300 см^{-1}), ароматических $C=C$ связей ($1500, 1600\text{ см}^{-1}$) и амидного карбонила (1650 см^{-1}).

В ИК спектрах диаминов I обнаружены полосы поглощения NH группы (3350 см^{-1}), ароматических $C=C$ связей ($1500, 1600\text{ см}^{-1}$). Отсутствует полоса поглощения амидного карбонила. В ПМР спектрах I имеются следующие сигналы протонов, δ , м. д.: 6,86 с (8H-аромат.), 4,2–4,8 м (6H, диоксановое кольцо), 3,2 м (6H, $2-CH_2NH$), 2,0 м (2H NCH_3) и 1,3–1,8 м ($2CH_2$ и $-C(CH_3)_{n-2}-$).

ТСХ диаминов I на окиси алюминия выявило в различных подвижных фазах два пятна, соответствующие диастереомерам. Для двух соединений ($n=6,10$) проведено препаративное разделение на колонке. В масс-спектрах выделенных фракций были обнаружены пики молекулярных ионов (для $n=6$ $[M^+]$ 440, для $n=10$ $[M^+]$ 496). Элементный анализ. ИК и ПМР спектры их оказались подобными.

Изучение адрено- и симпатолитических свойств дигидрохлоридов I по методу [5] показало, что все они вызывают сильное блокирование возбуждения через симпатические нервные волокна и оказывают умеренное влияние на адренорецепторы. Холинолитические свойства изученных соединений слабо выражены.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на MX-1303 прямым вводом образца, ПМР спектры—на «Varian» при 60 МГц. ТСХ проведена на силуфоловых пластинках марки UV-240 (соед. II, IV, V, VI) и окиси алюминия по Брокману II (соед. I), проявитель—шары йода.

N,N-ди[1,4-Бензодиоксан-2-ил]-1-этил]амиды дикарбоновых кислот (IV). К раствору 3,6 г (0,02 моля) III и 1,6 г (0,02 моля) пиридина в 100 мл абс. бензола постепенно прибавляют 0,01 моля соответствующего дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в 15 мл абс. бензола. Нагревают 5–6 ч. Промывают разбавленным (1:4) раствором соляной

кислоты, водой, 1N раствором едкого натра и снова водой. Сушат над сернистым натрием, отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют из абс. эфира и перекристаллизовывают из смеси абс. эфир-абс. спирт, 10:1 (табл. 1).

Таблица 1

N,N'-ди(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этилаиды дикарбоновых кислот (IV)

п	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f (подвижная фаза)
			С	Н	N	С	Н	N	
2	54	153—154	64,32	6,10	6,83	64,07	5,86	6,78	0,68 (а, 5:1)
4	68	155—156	65,33	6,61	6,58	65,43	6,40	6,35	0,44 (а, 2:1)
6	65	156—157	67,08	7,24	5,92	66,65	6,88	5,99	0,61 (а, 1:1)
8	83	82—83	67,74	7,11	5,49	67,72	7,30	5,63	0,67 (б)
10	64	75—76	68,80	7,70	5,63	68,68	7,68	5,32	0,48 (а, 5:3)

а — бензол—ацетон

б — ацетон—четырёххлористый углерод, 4:3

N,N'-ди[(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этил]-алкилендиамин (I). К раствору 0,03 моля АГЛ в 40 мл абс. эфира прибавляют 0,01 моля диамида IV в 30 мл абс. тетрагидрофурана. Кипятят 15—16 ч. К реакционной смеси прибавляют воду, отфильтровывают осадок, фильтрат сушат над сернистым натрием, растворитель отгоняют, к остатку прибавляют абс. эфир, отделяют неотреагировавший диамид. Действием эфирного раствора хлористого водорода получают дигидрохлориды, кристаллизующиеся из абс. ацетона и перекристаллизованные из абс. спирта (табл. 2).

Таблица 2

N,N'-ди(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этилзамещенные алкилендиамин (I)

п	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. дигидрохлорида, °C	R _f дигидрохлорида (подвижная фаза)
		С	Н	N	С	Н	N		
2	88	68,49	7,25	7,01	68,73	7,33	7,28	178—180	0,43, 0,63 (а)
4	58	70,03	7,98	6,59	69,88	7,81	6,78	232—234	0,41, 0,54 (б)
6	79	71,10	7,99	6,62	70,89	8,24	6,35	199—200	0,20, 0,42 (б)
8	61	72,01	8,43	5,98	71,76	8,60	5,97	196—197	0,38, 0,60 (б)
10	50	72,31	8,68	5,40	72,56	8,90	5,63	118—119	0,16, 0,48 (б)

а — бензол—ацетон, 2:1.

б — абс. эфир—хлороформ, 7:1.

I (п=2) получен также с 60% выходом взаимодействием III с дибромэтаном (2:1) при кипячении в метаноле в течение 10 ч.

N-[(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этил]-(1,4-бензодиоксан-2-илметил)-кетимин (VI). 8,9 г (0,05 моля) 2-ацетил-1,4-бензодиоксана и 8,95 г

(0,05 моля) III в 100 мл бензола кипятят в аппарате Дина-Старка 18—20 ч. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 212—213°/2 мм, выход 10,6 г (62,7%). Найдено %: С 70,48; Н 6,52; N 4,33. $C_{20}H_{21}NO_4$. Вычислено %: С 70,77; Н 6,23; N 4,12. ТСХ, бензол-ацетон, 3:1. R_f 0,70.

ди-[(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этил]-амин (II). А. К раствору 0,76 г (0,02 моля) АГЛ в 30 мл абс. эфира постепенно прибавляют 3,4 г (0,01 моля) основания Шиффа VI в 15 мл абс. эфира. Кипятят 18—20 ч. Прибавляют воду, отфильтровывают осадок, фильтрат сушат над сернокислым натрием, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 182—183°/2 мм, выход 2,1 г (61,2%). Найдено %: С 70,58; Н 7,00; N 4,33. $C_{20}H_{23}NO_4$. Вычислено %: С 70,36; Н 6,78; N 4,10. ТСХ, бензол-ацетон, 3:2. R_f 0,49. Масс-спектр: M^+ 341. Действием эфирного раствора хлористого водорода получен гидрохлорид. Т. пл. 85—86° (из бензола). Найдено %: N 4,00; Cl 9,50. $C_{20}H_{24}NO_4Cl$. Вычислено %: N 3,70; Cl 9,39.

Б. Раствор 7,2 г (0,04 моля) III в *м*-ксилоле кипятят с обратным холодильником в присутствии 0,5 г никеля Ренея, промытого *м*-ксилолом, в течение 25 ч. Отфильтровывают катализатор, отгоняют растворитель, остаток перегоняют. Выход 8,2 г (72,0%) с учетом непрореагировавшего исходного амина (1,2 г).

Н-[(1,4-Бензодиоксан-2-ил)-1-этил]пирролидин (V). К раствору 3,58 г (0,02 моля) III и 2,16 г (0,01 моля) 1,4-дибромбутана в 30 мл метанола прибавляют по каплям 0,40 г (0,01 моля) едкого натра в 10 мл воды. Кипятят 12 ч. Отгоняют растворитель. Оставшийся водный раствор экстрагируют эфиром, экстракт сушат над сернокислым натрием. Отгоняют эфир, остаток пропускают через колонку с окисью алюминия по Брокману II (1=30 см, $d=2$ см). Элюент—абс. эфир-хлороформ, 5:1. Первые 20—25 мл элюента содержат 2,0 г V. Выход 62,5% (с учетом непрореагировавшего III—1 г). Найдено %: С 72,17; Н 8,36; N 6,21. $C_{14}H_{19}NO_2$. Вычислено %: С 72,07; Н 8,20; N 6,00. ТСХ, бутанол-уксусная кислота-вода, 5:3:3. R_f 0,45. Масс-спектр: M^+ 233. Т. пл. оксалата 60—61° (спирт—абс. эфир, 1:10).

ԲԵՆԶՈԴԻՕՔՍԱՆԻ ԱՍԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XV. ՄԻ ՔԱՆԻ N-[(1-(1,4-ԲԵՆԶՈԴԻՕՔՍԱՆ-2-ԻԼ)-1-ԷԹԻԼ]-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍՏ ՍԻՄՅՅՐԻԿ ԱՍԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՐՄԱԿԱՆՈՒԹՅԱԿԱՆ ՀԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԱՅԻՆՅԱՆ Ե Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

(1,4-Բենզոդիօքսան-2-իլ)-1-էթիլամինի և մի շարք ալիֆատիկ դիկարբոնաթթուների ջրոտանհիդրիդների փոխազդամար առաջված են դիամիդներ, որոնց վերականգնումը լիթիումի ալյումահիդրիդով բերում է համապատասխան դիամիդների: Մշակված են դի-[(1,4-բենզոդիօքսան-2-իլ)-1-էթիլ]-ամինի ստացման եղանակները:

Ուսումնասիրված են հիդրոքլորիդների ադրենո-, սիմպատո- և խոլին-լիթիկ հատկությունները:

BENZODIOXANE DERIVATIVES

XV. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF SOME N-[1-(1,4-BENZODIOXAN-2-YL)-1-ETHYL]-SUBSTITUTED SYMMETRICAL AMINES

A. S. AVAKIAN, S. O. VARTANIAN, A. S. TSATINIAN and E. A. MARKARIAN

By the interaction of (1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethylamine with a number of aliphatic dicarboxylic acid chlorides diamides have been obtained, which further have been reduced to the corresponding diamines.

The adrenolytic, sympatholytic and cholinolytic properties of their hydrochlorides have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Negwer, *Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma*, Berlin, 1978.
2. Г. А. Мелентьева, *Фармацевтическая химия*, Изд. «Медицина», М., 1976, т. II, стр. 580.
3. C. Rapela, H. Quen, *J. Pharmacol. a. exper. therap.*, 132, 29 (1961).
4. De F. Angells, I. Grgurina, R. Nicoletti, *Synt.* № 1, 70 (1979).
5. О. М. Авакян, *Биол. ж. Арменин*, 21, 8 (1968).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 738—742 (1982 г.)

УДК 547.33+547.415.1+547.415.3

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПИРТОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ С ГИДРОХЛОРИДАМИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ИМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Г. К. АЙРАПЕТЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 7 VIII 1981

Изучено присоединение нуклеофильных реагентов—спиртов и циклических аминов к гидрохлоридам α,β -ненасыщенных иминосоединений I а-в, что приводит к производным замещенных пропениламинов VIII—XIII. Рассмотрены ИК, ПМР и масс-спектры полученных соединений.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

Ранее нами было изучено присоединение замещенных фенилэтил-аминов по $C=C$ связи, сопряженной с карбонильной группой в присутствии гидрохлоридов аминов, что привело к получению производных β -аланина, обладающих адреноблокирующими, симпатолитическими свойствами и возбуждающим действием на центральную нервную систему [1—3].

В настоящей работе изучена возможность присоединения нуклеофильных реагентов—спиртов и циклических аминов по $C=C$ связи гидрохлоридов α,β -ненасыщенных иминосоединений I а-в.

BENZODIOXANE DERIVATIVES

XV. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF SOME N-[1-(1,4-BENZODIOXAN-2-YL)-1-ETHYL]-SUBSTITUTED SYMMETRICAL AMINES

A. S. AVAKIAN, S. O. VARTANIAN, A. S. TSATINIAN and E. A. MARKARIAN

By the interaction of (1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethylamine with a number of aliphatic dicarboxylic acid chlorides diamides have been obtained, which further have been reduced to the corresponding diamines.

The adrenolytic, sympatholytic and cholinolytic properties of their hydrochlorides have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Negwer, *Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma*, Berlin, 1978.
2. Г. А. Мелентьева, *Фармацевтическая химия*, Изд. «Медицина», М., 1976, т. II, стр. 580.
3. C. Rapela, H. Quen, *J. Pharmacol. a. exper. therap.*, 132, 29 (1961).
4. De F. Angells, I. Grgurina, R. Nicoletti, *Synt.* № 1, 70 (1979).
5. О. М. Авакян, *Биол. ж. Арменин*, 21, 8 (1968).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 738—742 (1982 г.)

УДК 547.33+547.415.1+547.415.3

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПИРТОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ С ГИДРОХЛОРИДАМИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ИМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Г. К. АЙРАПЕТЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

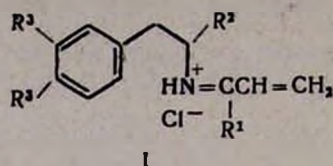
Поступило 7 VIII 1981

Изучено присоединение нуклеофильных реагентов—спиртов и циклических аминов к гидрохлоридам α,β -ненасыщенных иминосоединений I а-в, что приводит к производным замещенных пропениламинов VIII—XIII. Рассмотрены ИК, ПМР и масс-спектры полученных соединений.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

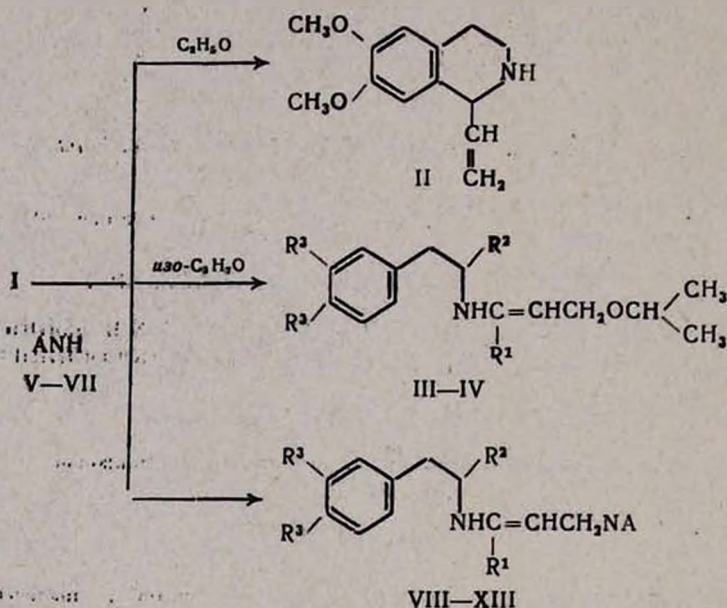
Ранее нами было изучено присоединение замещенных фенилэтил-аминов по $C=C$ связи, сопряженной с карбонильной группой в присутствии гидрохлоридов аминов, что привело к получению производных β -аланина, обладающих адреноблокирующими, симпатолитическими свойствами и возбуждающим действием на центральную нервную систему [1—3].

В настоящей работе изучена возможность присоединения нуклеофильных реагентов—спиртов и циклических аминов по $C=C$ связи гидрохлоридов α,β -ненасыщенных иминосоединений I а-в.

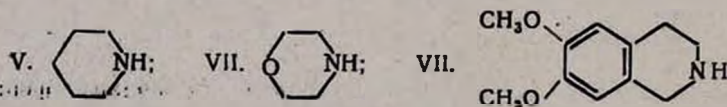


а. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$; 6. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$; в. $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$

Как и следовало ожидать, при $R^1=CH_3$ β -углеродный атом недостаточно обеднен электронами, и присоединение нуклеофила не имеет места [1, 4]. В свою очередь, слабый нуклеофил—этиловый спирт—не присоединяется к I б и последний циклизуется по Пиктэ-Шпенглеру с образованием 1-винил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (II) [5]. Присоединение наблюдается при $R^1=H$ в случае более сильного нуклеофила—изопропилового спирта, причем присоединение происходит исключительно по 1,4-положениям гидрохлорида I.



III. $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=CH_3O$; IV. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$



VIII. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$, $AN=(CH_3)_5N$;

IX. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$, $AN=(CH_3)_5N$;

X. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$, $AN=O(CH_3)_4N$;

XI. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$, $AN=O(CH_3)_4N$;

XII. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$, $AN=6,7-(CH_3O)_2-1,2,3,4$ -тетрагидроизохинолин;

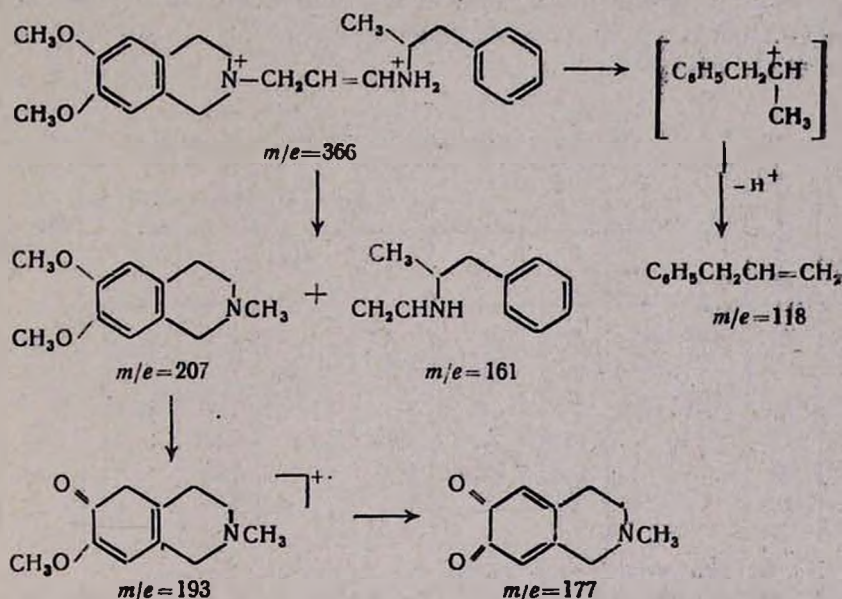
XIII. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$, $AN=6,7-(CH_3O)_2-1,2,3,4$ -тетрагидроизохинолин

Образование N-(3,4-диметоксифенилэтил)-3-изопропокси-2-пропелламина (II) подтверждено спектральными методами.

В ИК спектре имеются полосы поглощения при 3200—3350 (>NH ассоциир.), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1595 ($\text{C}=\text{C}$ аромат.) и 1150 см^{-1} (COC), а характерные для исходного иминосоединения I поглощения $\text{C}=\text{N}$ связи при 1650 см^{-1} и валентные колебания $\text{CH}=\text{CH}_2$ при 900 см^{-1} отсутствуют. В ПМР спектре того же соединения III по сравнению с I появляются сигналы трех протонов — $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ при $\delta = 3,5\text{—}3,7\text{ м. д.}$

Для достаточно сильных нуклеофилов—вторичных аминов—присоединение осуществляется при кипячении смеси в этаноле. В ИК спектрах диаминов VIII—XIII имеются характерные поглощения NH и $\text{C}=\text{C}$ связей (3300 и 1640 см^{-1} , соответственно). В масс-спектре дигидрохлорида XII пик молекулярного иона отсутствует, однако имеются фрагменты, характерные для данной молекулы (схема) [6].

Схема фрагментации дигидрохлорида 6,7-диметокси-2-[N-(1-метил-2-фенил)этил-3-амино-2-пропен-1-ил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (XII)



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Varian T-60» в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Масс-спектры сняты на спектрометре МХ-1303 прямым вводом в ионизационную область. Тонкослойная хроматография проведена на окиси алюминия II степени активности, элюент—бензол/ацетон (4 : 1), проявитель—пары воды. Температуры плавления определены на микронагревательном столе «Бюшнуса».

N-(3,4-Диметоксифенилэтил)-3-изопропокси-2-пропениламин (III). В 20 мл изопропилового спирта растворяют 1,5 г (0,6 моля) гидрохлорида 16 и кипятят с обратным холодильником 10 ч. По окончании изопропиловый спирт отгоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток перегоняют в вакууме. Выход 0,3 г (20,2%), т. кип. 180—185°/1 мм, т. пл. гидрохлорида 83—84°, R_f 0,60. Найдено %: N 4,26; Cl 11,68. $C_{16}H_{25}NO_3 \cdot HCl$. Вычислено %: N 4,44; Cl 11,66.

Аналогично получают *N*[(1-метил-2-фенил)этил]-3-изопропокси-2-пропениламин (IV). Выход 58,5%, т. пл. гидрохлорида 92—94°, R_f 0,65. Найдено %: N 5,68; Cl 13,78. $C_{15}H_{23}NO \cdot HCl$. Вычислено %: N 5,20; Cl 13,54.

N-(Морфолин)-*N'*-(3,4-диметоксифенилэтил)-1,3-диаминопропен-1-ил (XI). Смесь 3,7 г (0,015 моля) гидрохлорида 16, 1,3 г (0,015 моля) морфолина (VI) в 30 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником 8 ч. Растворитель отгоняют, к маслообразному остатку приливают 50 мл 10% едкого натра до pH 9—10, экстрагируют бензолом (2×100 мл), присоединенные бензолные экстракты промывают водой. Бензол и непрореагировавший морфолин перегоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяют в бензоле и получают гидрохлорид, который затем перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир (1:10) или же перегоняют в вакууме (табл.).

Таблица

Производные 1,3-диамино-2-пропена (VIII—XIII)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	ИК спектр, ν , см ⁻¹		Найдено*, %		Вычислено*, %		Т. пл., дигидрохлорида, °C
			C=C	NH	N	Cl	N	Cl	
VIII	70	160—165	1680	3350	8,27	20,97	8,42	21,33	45—48**
IX	33	—	1690	3470	7,41	19,48	7,71	19,08	85—86
X	40	120—125	1680	3360	8,73	20,65	8,38	21,01	**
XI	36	—	1670	3370	7,00	18,20	7,39	18,75	89—90
XII	59	—	1660	3340	5,99	15,71	6,40	16,21	165—167
XIII	45	—	—	—	5,80	14,40	5,77	14,63	81—83

* Приведены данные элементного анализа дигидрохлоридов.

** Гидрохлориды гигроскопичны.

Остальные производные 1,3-диамино-2-пропена VIII—XIII получают аналогично. Физико-химические константы и спектральные данные приведены в таблице.

ԱՐԻԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XVI. ԱՐԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՑԻԿԼԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԵՐ
ՉԱԳԵՑԱԾ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՀԻՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ. Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նոսկիեոֆիլ նյութերի՝ սպիրտների և ցիկլիկ ամինների միացման ռեակցիան α,β -չճադեցած իմինների հիդրոքլորիդների $C=C$

կապին, որը բերում է տեղակալված պրոպենիլամինների ածանցյալների առաջացմանը: Քննարկված են ստացված նյութերի ^1H , ^{13}C , մասս-սպեկտրները:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

XVI. INTERACTION OF ALCOHOLS AND CYCLIC AMINES WITH HYDROCHLORIDES OF α,β -UNSATURATED IMINES

G. K. AYRAPETIAN and E. A. MARKARIAN

The addition of nucleophilic alcohols and cyclic amines to the $\text{C}=\text{C}$ bond of Hydrochlorides of α,β -unsaturated imines leading to the formation of substituted propenylamine derivatives has been investigated.

The IR, mass and PMR spectra of the synthesized compounds have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Авт. свид. СССР № 586163 (1977), Бюлл. изобр. № 48 (1977).
2. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 28, 317 (1975).
3. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 30, 739 (1977).
4. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 240.
5. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
6. S. Pfeifer, G. Behnsen, L. Kühn, R. Kraft, Pharmazie, 27, 739 (1972).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 742— (1982 г.)

УДК 546.68=546.92 : 547.315.26 : 1113

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДДИЕНОВ К НУЛЬВАЛЕНТНЫМ КОМПЛЕКСАМ ПАЛЛАДИЯ

З. К. ЭВОЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 III 1982

Изучено взаимодействие нульвалентных комплексов палладия с некоторыми галонддиенами, в результате которого происходит окислительное присоединение палладиевого комплекса к галонддиенам.

Установлено, что в полученных комплексах лиганды связаны с палладием одновременно π - и σ -связями.

Библ. ссылок 9.

Ранее нами было установлено, что при взаимодействии комплексов нульвалентного палладия с ацетиленовыми соединениями происходит окислительное присоединение последних к металлу с образованием этинилгидридных комплексов [1].

Нас интересовало поведение подобных комплексов при взаимодействии с галонддиенами. Известно, что фосфиновые комплексы палладия

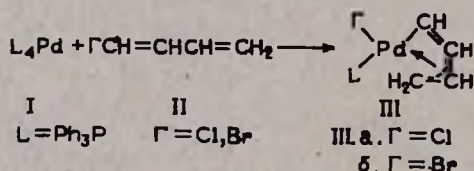
в отдельности или в сочетании с добавками являются эффективными катализаторами димеризации и олигомеризации диенов [2].

О поведении галоиддиенов под влиянием Pd-комплексов в литературе нет данных. В [3] описана хорошо известная реакция получения октадиенолов из диенов в присутствии Pd-катализаторов в сочетании с трифенилфосфином, где в числе диенов упоминается и хлоропрен (по-видимому, β -хлоропрен).

Нами изучено взаимодействие L_4Pd с α,β -хлоропреном и α -бромопреном. Реакции проводились в растворителе и без растворителя, в мягких условиях. При смешении L_4Pd ($L=Ph_3P$) с α -галоиддиенами сначала происходит растворение L_4Pd в реакционной смеси как при применении растворителя, так и без него, затем из образовавшегося красно-коричневого раствора выпадает желтый рыхлый осадок, который выделяется и промывается эфиром. На воздухе он устойчив, в большинстве органических растворителей не растворяется, кроме хлороформа и диметилформамида. Все комплексы, полученные из галоиддиенов, неплавки, разлагаются выше $280-300^\circ$.

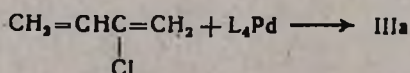
Элементный анализ полученных продуктов показывает наличие галонда, Ph_3P , диена и Pd в соотношении 1:1:1:1. Физические и химические исследования структуры полученных желтых комплексов свидетельствуют о том, что получаются продукты окислительного присоединения галоиддиенов к фосфиновому комплексу палладия. В ИК спектрах этих продуктов имеются характерные для π -аллильной группы полосы поглощения ($3040 \nu_{CH_2}$, $3010 \nu_{CH}$, $1450 \omega_{CC}$, $1390 \delta_{CH_2}$, $1020 \omega_{CC}$, $760 \nu_{CH_2}$, $510 \text{ см}^{-1} \Delta_{CCC}$) [4].

Одновременно в спектрах четко выражена область поглощения Pd-C связи ($530-550 \text{ см}^{-1}$) [5]. В ИК спектрах отсутствуют поглощения, характерные для C-галонд связи. Эти данные совпадают с ИК спектральными данными, описанными в литературе для Pd- π -аллильных и Pd- π -кrotилхлоридных комплексов. Таким образом, полученные комплексы — это продукты окислительного присоединения галоиддиенов к L_4Pd с образованием связи Pd-Г и Pd-С.

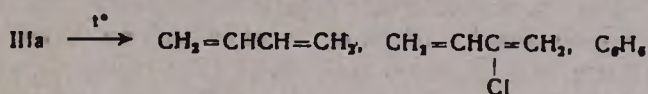


Высокая устойчивость комплексов объясняется связыванием диена в комплекс как π -, так и σ -связями, что хорошо совпадает с литературными данными, согласно которым наиболее устойчивые ковалентные связи углерод-переходный металл образуются лишь в смешанных комплексах [6].

Аналогичный комплекс образуется и при взаимодействии L_4Pd с β -хлоропреном.

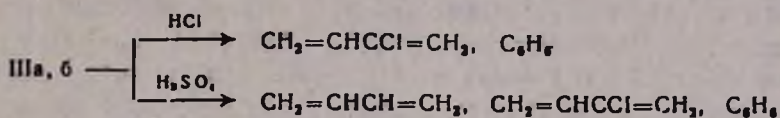


Предложенная структура подтверждается также химическими превращениями полученных комплексов. При нагревании комплексов в инертной атмосфере выше 300° они распадаются с выделением бутадие-на и в значительно меньших количествах β-хлоропрена и бензола.

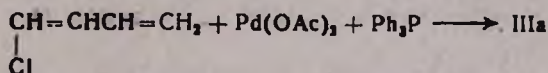


Отдельными опытами установлено, что бензол выделяется в результате разложения Ph_3P группы.

Комплексы III (а и б) подвергались и кислотному разложению.



Комплекс IIIa получен также при прямом взаимодействии ацетата палладия, трифенилфосфина и α-хлоропрена в среде этилового спирта. Выделенный оранжево-желтый мелкокристаллический продукт химическими и физическими свойствами полностью идентичен описанному комплексу. Характерные области поглощения в ИК спектрах хорошо совпадают.



Экспериментальная часть

Исходные вещества получены по методикам: $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ —по [7], $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ —по [8], α-хлоропрен и α-бромопрен—по [9], β-хлоропрен заводской, высушенный на CaCl_2 , перегнанный.

ИК спектры сняты в вазелиновом масле, на UR-10.

Продукты термического разложения идентифицированы на хроматографе «Цвет-102», на колонке 5% ПЭГ—сбацинат и 5% ПЭГ—адипинат на диатомитовом кирпиче. Газ-носитель—азот.

Методика проведения опытов

Взаимодействие α-хлоропрена с L_4Pd . В 100 мл колбу помещали 0,25 г (0,0002 моля) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$, прибавляли 4,8 г (0,55 моля) α-хлоропрена. Колбу интенсивно встряхивали до тех пор, пока $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ полностью растворялся, и оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день образовавшийся осадок фильтровали через стеклянный фильтр № 4, промывали эфиром и высушивали на воздухе. Выход 95—96% (в пересчете на трифенилфосфин). $T_{\text{разл.}}$ 290—300°. Найдено %: С 62,4; Н 4,2; Cl 9,2; Pd 20,8. Вычислено %: С 57,6; Н 4,3; Cl 7,8; Pd 23,2.

Взаимодействие β-хлоропрена с L_4Pd . В аналогичных условиях к 0,25 г (0,0002 моля) $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ прибавляли 4,8 г (0,55 моля) β-хлоропрена. Выход 95—96%. $T_{\text{разл.}}$ 300°. Найдено %: С 62,6; Н 4,8; Cl 9,1; Pd 21,5.

Взаимодействие α -бромопрена с L_4Pd . В тех же условиях вводили в реакцию 0,25 г (0,0002 моля) $(Ph_3P)_4Pd$ и 4,2 г (0,03 моля) α -бромопрена. Выход 95—96%. $T_{разл.}$ 300°. Найдено %: С 52,4; Н 4,2; Вг 14,2; Pd 20,5. Вычислено %: С 52,6; Н 3,9; Вг 15,9; Pd 21,2.

Взаимодействие α -хлоропрена с L_4Pd в растворителях. В 200 мл колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,25 г (0,0002 моля) $(Ph_3P)_4Pd$, прибавляли смесь 4,8 г (0,055 моля) α -хлоропрена и 20 мл растворителя (спирт, бензол). При перемешивании колбу нагревали при 60—70° 6 ч. После охлаждения колбы жидкий слой декантировали, осадок промывали эфиром и высушивали на воздухе. Выход 90—91%. $T_{разл.}$ 300°. Найдено %: С 58,3; Н 4,2; Cl 5,9; Pd 20,5.

Получение IIIa из Pd (OAc)₂, Ph_3P , α -хлоропрена. В 200 мл колбу помещали 0,25 г (0,001 моля) Pd (OAc)₂, 1,08 г (0,01 моля) Ph_3P , прибавляли смесь 9,6 г (1,1 моля) α -хлоропрена и 20 мл абс. этилового спирта. Содержимое колбы перемешивали при комнатной температуре до полного растворения солей, потом нагревали до 60—70° 6 ч. На следующий день жидкий слой декантировали, осадок промывали эфиром, высушивали на воздухе. Цвет выделенного продукта оранжево-желтый. Выход ~ 100%. $T_{разл.}$ 280°. Найдено %: С 54,6; Н 4,3; Cl 5,8; Pd 24,5.

ՀԱՆՐԱՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ԶՐՈՒՐԺԵՔ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻՆ

Զ. Դ. ԷՎՈՅԱՆ Լ Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պալադիումի զրոարժեք կոմպլեքսների փոխադրեցությունը մի քանի հալոգենդիենների հետ: Յույց է տրված, որ այդ փոխադրեցության արդյունքում տեղի է ունենում պալադիումային կոմպլեքսի օքսիդատիվ միացում հալոգենդիեններին:

Հաստատված է, որ ստացված կոմպլեքսներում դիենային լիգանդը կապված է պալադիումին միաժամանակ π - և σ -կապով:

OXIDATIVE ADDITION OF ZEROVALENT PALLADIUM COMPLEXES TO DIENEHALIDES

Z. K. EVOYAN and G. A. CHUKHAJIAN

The interaction of zerovalent palladium complexes with certain dienehalides has been studied and it has been shown to be the result of an oxidative addition of the former to the latter. The diene ligands in these complexes have been assumed to be bonded with palladium both by π - and σ -bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Э. К. Эвоян Л. Н. Мелконян, ЖОХ, 45, 1114 (1975).
2. Пат. США № 3992456 (1975).
3. Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 34.
4. Э. Фишер, Г. Вернер, π -Комплексы металлов, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 199.

5. H. Mosal, K. Sonogashira, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 26, 217 (1971).
6. И. И. Крицкая, Усп. хим., 3, 3936 (1966).
7. Авгл. пат. 1184 485 (1970); С. А. 72, 100884 (1970).
8. T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Vilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 3636.
9. А. Е. Калайджян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 745—751 (1982 г.)

УДК 547.361.2:292 : 66.095.26.541.11

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Э. Т. ПОГОСЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 29 X 1981

В результате термохимических расчетов подтверждены энергетически наиболее вероятные пути образования линейных полисопряженных систем в процессах термического превращения винилацетилена.

Расчет теплового эффекта полимеризации позволяет регулировать технологические процессы с участием винилацетилена, в том числе его полимеризацию.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 16.

Учет теплового эффекта термического превращения винилацетилена (ВА) позволяет определить преимущественное направление реакции и условие безопасного ведения технологических процессов.

Экзотермическую реакцию термического превращения ВА можно рассчитать, исходя из теории теплового взрыва [1]. Икегами [2], исследовав термическую полимеризацию ВА в газовой фазе при 300—400°, нашел, что индуцируемая начальной реакцией теплота вызывает разложение реакционных продуктов. На основании значения теплоты реакции (40 ккал/моль), рассчитанной по уравнению Франк-Каменецкого [3], автор приходит к ошибочному выводу, что экзотермия процесса связана с образованием циклобутадиена. Исследования полимеризации ВА в жидкой фазе показали, что в предшествующей взрыву реакционной смеси содержится ~50% полимера, но несмотря на преимущественное образование полимеров, авторы все же полагали, что при высоких температурах экзотермический эффект приводит к автокаталитическому процессу, в котором основную роль играют акты димеризации с образованием циклических структур [4]. Исследования состава продуктов превращения ВА при 105° показали наличие 1% димера, 27% олигомеров и 72% полимера [5], а в работе [6] сделан вывод о параллельном протекании двух процессов: полиприсоединения и полимеризации.

В предыдущем сообщении нами было показано, что полимеризация ВА осуществляется статистически по механизму 1,4 и 1,2 с образованием полисопряженных систем [7, 8]. Целью настоящего исследования является нахождение связи между тепловыми эффектами процесса превращения ВА и структурой образующихся полимеров.

Исследование полимеризации ВА проводилось в стальном цилиндрическом автоклаве емкостью 80 см³ (d=30 мм, l=120 мм), снабженном термопарами. 70—80% объема автоклава заполнялось ВА чистотой 99,67%. Выделение полимера и олигомерных продуктов проводили по методике [7].

Расчет теплоты реакции проводился для процесса теплового взрыва автокаталитической реакции по уравнению Франк-Каменешко [3]

$$H = \frac{\delta \cdot \lambda \cdot N_0 \cdot R \cdot T_0^2}{E \cdot r^2 \cdot k \cdot a^2 \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}}} \quad \text{I}$$

где значение коэффициента δ для цилиндрического сосуда (автоклава) равно 2; коэффициент теплопроводности $\lambda = 5,7 \cdot 10^{-5}$ кал/см·с·град [9]. Температура начала экзотермической реакции $T_0 = 408^\circ\text{K}$ [10], радиус автоклава $r = 15$ мм.

Число прореагировавших молекул ВА в единице объема можно найти из уравнения

$$a = \frac{n P T_0}{v P_0 T} 10^{18} = \frac{0,225 \cdot 23120 \cdot 273}{81 \cdot 690 \cdot 408} = 10^{18} = 6,39 \cdot 10^{17} \quad \text{II}$$

где молярная концентрация полимера $n = 0,225$ [7]; P_0 и T_0 — давление и температура при нормальных условиях; $P = 34 \times 680 = 23120$ мм

рт ст, давление в автоклаве при $T = 408^\circ\text{K}$ (в предвзрывном периоде), объем автоклава $V = 80$ см³.

Энергию активации E можно рассчитать из индукционного периода взрывной реакции по уравнению III

$$E = \frac{RT d \lg w}{dT} \quad \text{III}$$

где скорость реакции $w = \frac{1}{\tau}$. Полученные результаты приведены в таблице.

Подставив значение τ и T в уравнение III, получим значения E , при разных температурах. Среднее значение энергии активации E (рис. 1) в интервале температур 135—170° равно

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n E_i}{n} = \frac{24070 + 23026 + 21690 + 21094}{4} = 22700 \text{ кал/моль} \quad \text{IV}$$

откуда

$$e^{-\frac{E}{RT_0}} = e^{\frac{-22700}{1,9 \cdot 5 \cdot 408}} = 0,67 \cdot 10^{-12}$$

Константа скорости бимолекулярной реакции k [11] рассчитана по уравнению V

$$k = \frac{1}{bt} - \frac{x}{b-x}$$

V

где t — время реакции, b — концентрация ВА, x — концентрация полимера, откуда $k = 4,03 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица

Параметры процесса термического превращения винилацетилена

Температура, К	Индукционный период взрыва, с	Энергия активации E , ккал/моль
408	6190	24070
413	4318	23026
423	2188	21690
433	1188	21094
443	674	15402
453	458	15140
463	318	15036
473	225	14767
483	163	15475
493	120	

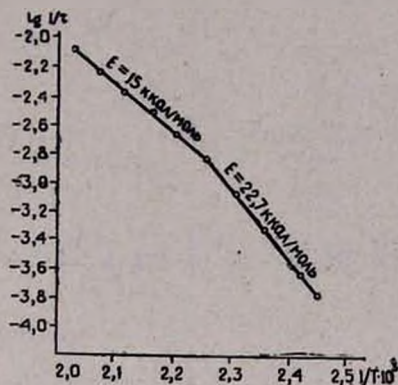


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{1}{\tau}$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$.

Подставляя найденные значения в уравнение I получим

$$H = \frac{2,5,7 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,985 \cdot 408}{22700 \cdot 2,25 \cdot 4,03 \cdot 10^{-8} \cdot 0,67 \cdot 10^{-12} \cdot 40,9 \cdot 10^{24}} = 40200 \text{ ккал/моль}$$

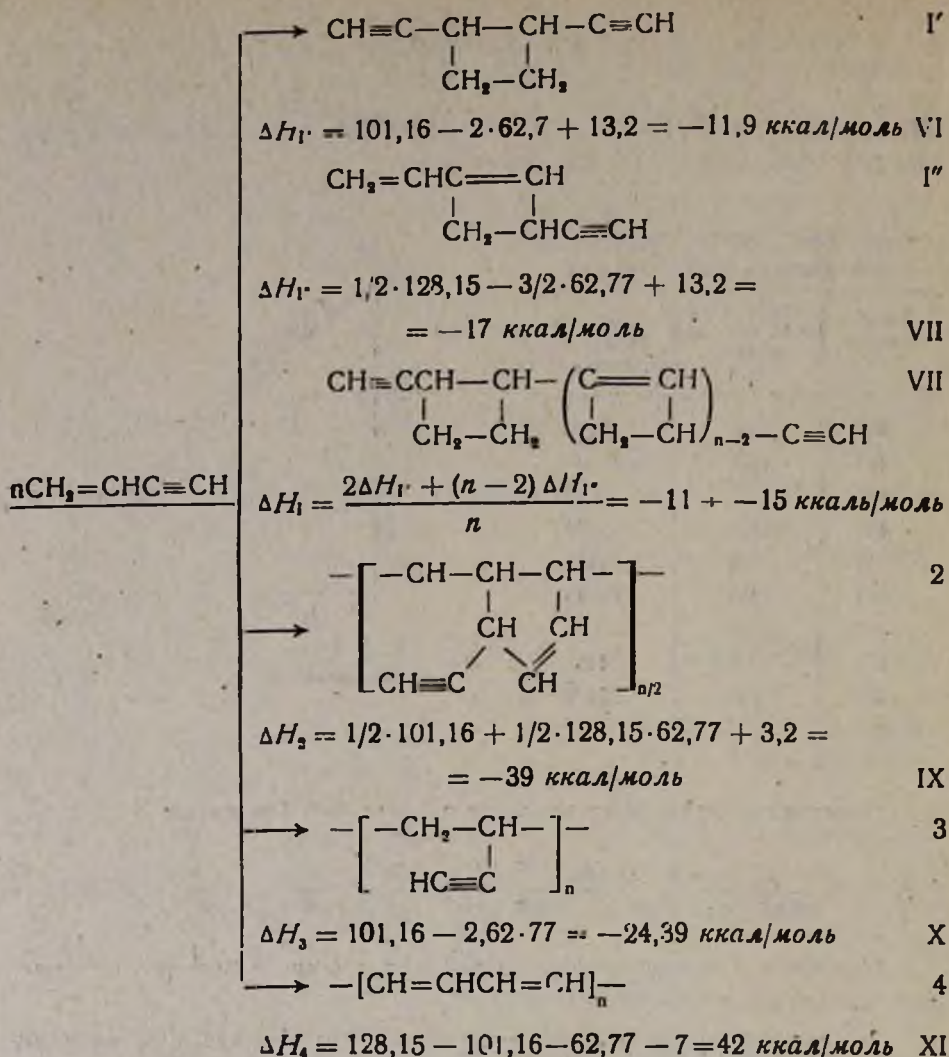
Полученное значение теплоты реакции хорошо совпадает с величиной, найденной в работе [2].

Анализ реакционной смеси в предвзрывном периоде показал наличие порядка 50% полимера, откуда можно допустить, что экзотермический процесс взрывного превращения ВА связан с полимеризацией.

Ниже приведены наиболее вероятные процессы термического превращения ВА.

Тепловые эффекты рассчитаны из значений энергии связей по Полингу [12]. Величина 13,2 ккал/моль в уравнениях VI и VII и 3,2 ккал/моль в уравнении IX соответствуют минимальным значениям общего напряжения в циклах (для насыщенных циклоалкенов) [13]. Величина 7 ккал/моль в уравнении XI соответствует дополнительному резонансному выигрышу энергии в результате образования полисопряженных систем [14].

Из сравнения тепловых эффектов образования приведенных выше структур с экспериментально найденным значением H следует, что энергетически наиболее выгодным является образование элементарного звена 4 или 2. Однако структурные исследования полимера позволяют исключить структуру 2.



Термообработка полимера выше 120° приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров, что связано с увеличением блоков сопряжения в результате ацетилен-аллен-диеновой перегруппировки. Тепловой эффект такой изомеризации составит:

$$\Delta H_5 = 128,15 + 62,77 - 2 \cdot 101,16 = -11,46 \text{ ккал/моль} \quad \text{XI}$$

т. е. суммарная теплота полимеризации ВА в положениях 1,2 и дальнейшей изомеризации в полисопряженную систему (36 ккал/моль) также близка к величине ΔH_4 . Таким образом, полученные результаты подтверждают положение, что экзотермический процесс превращения ВА связан с образованием линейного полисопряженного полимера.

Из теории теплового взрыва следует, что увеличение теплоемкости системы должно привести к уменьшению количества выделенной тепло-

ты *H*. С этой целью нашли применение флегматизаторы—инертные по отношению к ВА вещества со значительной теплоемкостью, являющиеся одновременно абсорбентами газообразного ВА, такие как ксилол ($C_{25}=43,8$ кал/моль·град), толуол ($C_{25}=39,7$ кал/моль·град) и бензол ($C_{25}=32,5$ кал/моль·град). Для указанных соединений нами экспериментально найдена зависимость температуры взрыва от их молярной концентрации в смеси с ВА (рис. 2). Подставляя значения критической концентрации флегматизатора, теплоемкости ВА и флегматизатора при данной температуре взрыва в формулу для общей теплоемкости системы [15], получим:

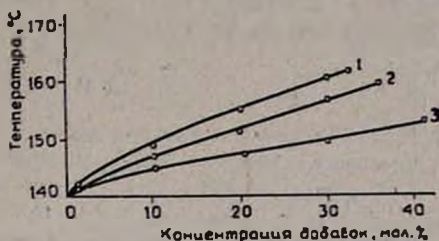


Рис. 2. Зависимость температуры взрыва от молярной концентрации добавки. 1 — ксилол, 2 — толуол, 3 — бензол.

$$C_{об} = C_a + \frac{a}{b} C_b \quad \text{XII}$$

где C_a —теплоемкость ВА, a —молярная концентрация ВА, C_b —теплоемкость флегматизатора, b —молярная концентрация флегматизатора.

$$C = C_{25} [1 + w_0 (t - 25)] \quad \text{[16]}$$

$w_0 = 0,002$ для органических веществ. Находим $C_{об.кр.} = 66$ ккал/моль·град, т. е. это та минимальная теплоемкость системы, ниже которой автокаталитический процесс полимеризации приводит к взрыву.

На основании найденного значения теплоты полимеризации можно рассчитать состав реакционной среды для безопасного ведения технологических процессов с участием ВА.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԹԵՐՄՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԶԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Տ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ս. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Թերմոքիմիական հաշվարկների արդյունքի հիման վրա հաստատված է գծային բազմազուգորդված համակարգի առաջացման էներգետիկ ամենահավանական ճանապարհները վինիլացետիլենի թերմոքիմիական պրոցեսում:

Պոլիմերիզացիայի ջերմային էֆեկտի հաշվարկը հնարավորություն է տալիս կարգավորել վինիլացետիլենի ներկայությամբ տեխնոլոգիական պրոցեսները ի թիվս նրա պոլիմերիզացիան:

THERMOCHEMICAL INVESTIGATIONS IN VINYLACETYLENE POLYMERIZATION

E. T. POGOSSIAN, S. G. GRIGORIAN and A. A. MATNISHIAN

The most possible energetic routes of a linear multiconjugated system formation in the thermal vinylacetylene polymerization process

have been established on the basis of results obtained from thermochemical calculations. The estimation of the thermal polymerization effect permits to regulate the technological processes connected with vinylacetylene, including its polymerization.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 427.
2. Т. Ikegami, Rev. Phys. Chem., Japan, 33, 15 (1963).
3. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 18, 328 (1944).
4. С. Т. Барсаян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
5. Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
6. И. М. Долгополовский, Э. Ф. Доблер, А. П. Яшина, П. Н. Трофимова, ЖПХ, 31, 1234 (1958).
7. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
8. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацюян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
9. H. Senftleben, H. Gladisch, Ztschr. Phys., 125, 653 (1949).
10. J. Buehler, R. Freeman, R. Keister, M. McCready, B. Pesetsky, D. Watter, Chem. Engin, 77, 77 (1970).
11. Е. А. Мельвин-Хьюз, Равновесие и кинетика реакции в растворах, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 134.
12. Краткий справочник физ.-хим. величин, под ред. К. Мищенко, 1974, стр. 82.
13. Дж. Робертс, М. Касеро, Основы органической химии, Изд. «Мир», т. I, 1978.
14. R. Orr, Polymer, 5, 187 (1964).
15. О. М. Тодес, ЖФХ, 13, 868 (1939).
16. В. М. Монахов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 373.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 751—755 (1982 г.)

УДК 541.64+547.39+547.37

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛПРОПИОЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Л. А. АКОПЯН, И. С. ЦАТУРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1981

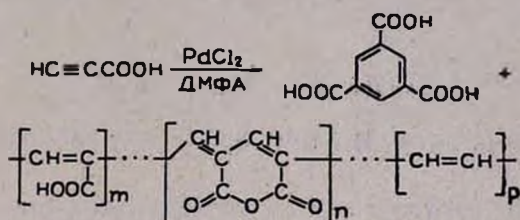
Установлено, что пропиоловая кислота и метилпропионат в присутствии PdCl_2 подвергаются параллельно линейной полимеризации и циклотримеризации. Показано, что продукт полимеризации пропиоловой кислоты имеет сополимерное строение из-за спонтанно протекающих под влиянием полисопряженной системы декарбоксилирования и ангидридизации. Приведены некоторые свойства полученных полимеров.

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

Ранее было показано, что полимеризации пропаргиловых соединений в присутствии солей меди и палладия способствуют заместители, повышающие степень поляризации тройной связи [1]. Было показано также, что α -ацетиленовые кислоты под влиянием солей меди подвергаются мягкому декарбоксилированию [2].

Настоящая статья посвящена изучению катализированных PdCl_2 превращений пропиоловой кислоты и ее метилового эфира. Как показали опыты, основным продуктом превращений пропиоловой кислоты в присутствии PdCl_2 является полимерное вещество, причем и в этом случае имеет место выделение углекислого газа, однако в сравнительно меньших количествах, чем в присутствии солей меди. При этом отсутствие ацетилена в реакционной системе (контроль методом ГЖХ) приводит к заключению, что выделение углекислого газа обусловлено декарбоксилированием образовавшейся полипропиоловой кислоты.

Максимальный выход полимера составляет 50%, причем повышать конверсию варьированием условий реакции не удается (табл.). Оказалось, что наряду с основным количеством полимера образуются также около 6% низкомолекулярной вязкой фракции и 32% продукта циклотримеризации пропиоловой кислоты—тримезиновой кислоты. В ИК спектре полученного полимера имеется поглощение в области $1780\text{--}1735\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии циклических ангидридных групп [3, 4]. По данным рН-метрического титрования, содержание карбоксильных групп в полимере составляет лишь 45% ожидаемого количества. Растворимость полученных полимеров указывает на то, что ангидридизация протекает внутримолекулярно. На основании полученных результатов надо полагать, что процесс полимеризации пропиоловой кислоты в среде диметилформамида под действием хлористого палладия протекает по следующей общей схеме:



Значения m , n и p рассчитаны методами рН-метрического титрования и ИК спектроскопии, величины их составляют 37,3; 23,3; 39,3 и 43,9; 18,0; 38,1, соответственно (в обоих случаях для расчетов учтено количество выделившегося углекислого газа, равное 11,4% от веса мономера).

Из графика зависимости $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α путем экстраполяции оценено значение $\text{pK}_{\text{кар}}$, составляющее 4,0 (рис.). Интересно отметить, что значение pK акриловой кислоты (модель элементарного звена полипропиоловой кислоты), определенное аналогичным методом, составляет 4,25 [5].

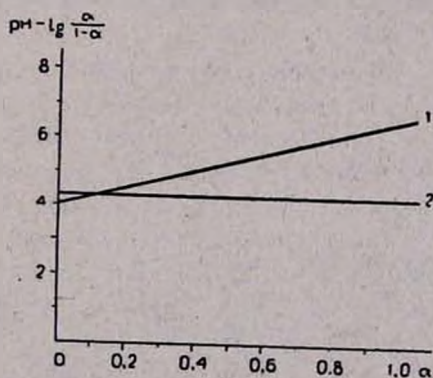
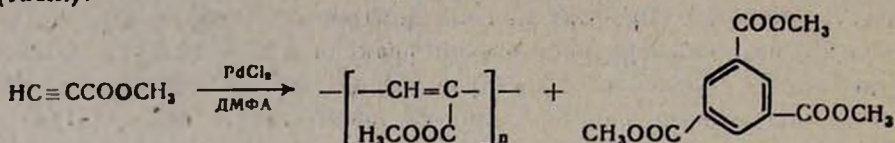


Рис. Зависимость $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α для полимера пропиоловой (1) и акриловой кислот (2).

Таким образом, несмотря на частичное декарбоксилирование и ангидридизацию полученная поликислота является сравнительно более сильной кислотой, чем акриловая, что объясняется влиянием полисопряженной системы. Наличием полисопряженной системы объясняется также спонтанное декарбоксилирование полипропиоловой кислоты.

При переходе от пропиоловой кислоты к ее метиловому эфиру, как и следовало ожидать, побочные реакции декарбоксилирования и ангидридизации не имеют места. При этом выход продукта циклотримеризации—триметилвый эфир тримезиновой кислоты составляет 23,3% (табл.).



Полимеры пропиоловой кислоты и метилпропиолата представляют собой темно-окрашенные порошки, растворимые в метаноле, ацетоне и ДМФА (первый из них растворяется также в воде). Они мало отличаются по параметрам ЭПР поглощения (концентрация неспаренных электронов $1,1 \cdot 10^{17}$ — $1,9 \cdot 10^{17}$ спин/г для полипропиоловой кислоты и $4,6 \cdot 10^{16}$ — $8,4 \cdot 10^{16}$ спин/г для полиметилпропиолата). По электропроводности их можно отнести к высокоомным полупроводникам (10^{-11} — 10^{-14} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$).

Экспериментальная часть

Пропиоловая кислота [6] и метилпропиолат [7] получали по известным методикам.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 фирмы «Varian»; эталоном служил дифенилпикрилгидразил. Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм, под давлением 500 кг/см 2 с помощью прибора МОМ-3М. Толщина полимерных таблеток 0,5—0,7 мм.

pH-метрическое титрование полимера пропиоловой кислоты проводили на потенциометре ЛПУ—0,1 с применением стеклянного электрода.

Количественное определение—CH=C(COOH)—групп в полимере пропиоловой кислоты осуществляли методом ИКС; рабочая частота 1720 см $^{-1}$. Эталонем служила акриловая кислота.

Полимеризация пропиоловой кислоты. К раствору хлористого палладия в 10 мл ДМФА при перемешивании в течение 15 мин по каплям (во избежание перегрева) добавляли раствор 5 г (0,0714 моля) пропиоловой кислоты в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь термостатировали и выдерживали при этой температуре определенное время. Количество катализатора, температура, продолжительность полимеризации и элементный состав полимеров приведены в таблице. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением эфиром, очищали повторным осаждением из ацетонового раствора эфиром и сушили в вакууме (12 мм)

при комнатной температуре. Для исследования баланса продуктов при полимеризации пропиоловой кислоты опыт проводили в герметизированной колбе, соединенной с емкостью для измерения объема выделившихся газов. Наличие CO_2 и отсутствие $\text{CH}\equiv\text{CH}$ в газовой смеси показали при помощи баритовой воды и реактива Илосвая, соответственно, а также методом ИКС. После фильтрации основного полимера эфирный фильтрат оставили на неделю. Декантацией отделили выделившуюся низкомолекулярную полимерную фракцию, а удалением эфира — кристаллическую тримезиновую кислоту с т. пл. 375° (сублимация); по лит. данным, 380° [8]. Суммарное количество продуктов составляет 92,2%.

Таблица

Полимеризация пропиоловой кислоты (5 г, 0,0714 моля) и метилпропиолата (6 г, 0,0714 моля) в среде ДМФА (20 мл) под влиянием хлористого палладия

Кол-во PdCl ₂ , г	Темпера- тура реакции, °C	Продолжи- тельность реакции, ч	Выход полимера, %	[η] в ДМФА при 20°, дл/г	Найдено, %**	
					С	Н
П р о п и о л о в а я к и с л о т а						
0,05	20	24	30	0,085	53,31	3,98
0,05	20	72	41	0,085	54,38	3,99
0,05*	20	120	43	0,085	57,31	5,42
0,10	20	24	40	0,090	54,74	4,66
0,15	20	24	44	0,090	55,50	4,84
0,05	20	5	45	0,090	58,01	5,44
0,05	80	10	46	0,095	60,79	5,30
0,10	80	5	49	0,100	57,37	5,76
М е т и л п р о п и о л а т						
0,10	20	24	27	0,123	57,52	5,42
0,20	20	120	45	0,080	57,49	5,10
0,10	80	5	38	0,115	56,70	5,30
0,20*	80	10	42	0,080	57,62	5,20

* Для этих опытов исследован баланс продуктов.

** Вычислено для пропиоловой кислоты, %: С 51,43; Н 2,88; для метилпропиолата %: С 57,14; Н 4,79.

Полимеризацию метилпропиолата, выделение и очистку полимера проводили, как в случае пропиоловой кислоты. Эфирный маточник после фильтрации полимера (в случае отмеченного опыта) дважды пропускали через колонку, наполненную окисью алюминия, удаляли эфир. Получено 1,4 г (23,3%) триметилового эфира тримезиновой кислоты с т. пл. $143,5^\circ$ (сублимация) [8].

ՊՐՈՊԻՈԼԱԹՔՎԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՊՐՈՊԻՈԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ
ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ի. Ս. ՇԱՏՈՒՐԻԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՑՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պալադիումի քլորիդի ներկայությամբ պրոպիոլաթթուն և մեթիլպրոպիոլատը ենթարկվում են միաժամանակյա գծային պոլիմերման և ցիկլոտրիմերման: Ցույց է տրված, որ պրոպիոլաթթվի պոլիմերն ունի սոպալիմերային կառույց, որը հետևանք է բազմազուգորդված համակարգի ազդեցության տակ տեղի ունեցող դեկարբոքսիլացման և անհիդրիդացման ունակցիաների: Բերված են ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

POLYMERIZATION OF PROPIOLIC ACID AND METHYL
PROPIOLATE IN THE PRESENCE OF PdCl_2

L. A. AKOPIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

Linear polymerization and cyclotrimerization take place simultaneously when propiolic acid and methyl propiolate are treated with PdCl_2 . It has been shown that the propiolic acid polymer has a copolymeric structure due to spontaneously proceeding decarboxylation and anhydridization which take place under the influence of the polyconjugated system. Some properties of the polymers obtained have been presented.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 601 (1982).
2. Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 28, 998 (1975).
3. Г. В. Хутарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехим., 5, 90 (1965).
4. B. E. Davldov, B. A. Krenzel, G. V. Khutareva, J. Polym. Sci., C, 1365 (1967).
5. Краткая химическая энциклопедия, под общ. ред. И. Л. Кнунянца, Изд. «Советская энциклопедия», М., 1964, т. 1, стр. 89.
6. V. Wolf, Chem. Ber., 86, 735 (1953).
7. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 95.
8. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 3, стр. 847.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 755—758 (1982 г.)

УДК 542.952.6+678.046+678.744.422

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПЕРЛИТОМ

Л. А. АКОПЯН, Э. В. ПОКРИКЯН, С. М. АИРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1981

Осуществлено полимеризационное наполнение поливинилацетата вспученным перлитовым песком в водо-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—

поливинилового спирта. Найдены оптимальные условия процесса, обеспечивающие равномерное распределение полимера по наполнителю при высоких конверсиях.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Метод полимеризационного наполнения в отличие от классических позволяет получать композиты практически любой степени наполнения [1, 2]. Настоящая статья посвящена полимеризационному наполнению поливинилацетата (ПВА) вспученным перлитовым песком (фракция 100—200 мк) в условиях водно-эмульсионной полимеризации без закрепления инициатора к наполнителю. По мнению автора [3], при эмульсионной полимеризации винилацетата (ВА), благодаря его частичной растворимости в воде, инициирование и первоначальный рост макромолекул происходят в водной фазе. Выпадая из раствора, образующиеся макромолекулы поглощают эмульгатор и, таким образом, процесс полимеризации продолжается в эмульгированных полимерно-мономерных частицах. Надо полагать, что в присутствии порошкообразных частиц наполнителя выпадающие макромолекулы ВА предпочтительно будут агрегироваться вокруг частиц наполнителя и стабилизироваться с помощью эмульгатора. Дальнейшая полимеризация будет протекать вокруг частиц наполнителя в агрегированном на его поверхности полимерно-мономерном слое, и, таким образом, удастся осуществить радикальное полимеризационное наполнение без закрепления инициатора.

Опыты показали, что такое предположение в случае водно-эмульсионной полимеризации ВА в присутствии перлитового песка оправдывает себя. При аппретированном перлитовом песке получается равномерно наполненный полимер. Если наполнитель не аппретирован, то частично образуется не связанный с перлитом ПВА. Аппретирование, придавая перлиту органофильность и, тем самым, увеличивая адгезию к наполнителю, способствует агрегированию макромолекул предпочтительно на поверхности перлита. Аппретирование лучше проводить алкилхлорсиланами, в частности, триметилхлорсиланом.

Следует отметить, что при полимеризационном наполнении для обеспечения равномерного перемешивания как суспензии наполнителя, так и полимеризационной массы по мере увеличения ее вязкости требуются сравнительно большие объемы мономера или растворителя. В связи с этим проведение полимеризационного наполнения эмульсионным методом в водной среде более выгодно. В нашем случае оптимальным оказалось весовое соотношение вода: перлитовый песок, равное 7 : 1.

В качестве эмульгатора (защитного коллоида) использовали поливиниловый спирт (ПВС). При проведении полимеризации ВА в присутствии перлита без добавок ПВС наблюдается комкование продукта и неравномерное распределение полимера на наполнителе. Оптимальная концентрация ПВС при полимеризационном наполнении ПВА составляет 2,5—5,0 г/л или в пересчете на мономер 8—16 вес. %.

Количество мономерного ВА определяется в зависимости от желаемого состава получаемого композита из расчета высоких конверсий мономера. Поскольку преследовалась цель получать высоконаполненные ПВА, то весовое соотношение мономера к наполнителю составляло 0,1 : 1,0—1,0 : 1,0.

Оптимальная концентрация инициатора—персульфата калия—составляет 0,01—0,02 моль/л, что обеспечивает высокие степени конверсии при 60°. В найденных условиях полимерная масса в композите на 95—97% растворима в растворителях. Хорошие результаты получаются также при использовании бикомпонентной иницирующей системы $K_2S_2O_8$ — $FeSO_4$, однако нерастворимая часть полимера достигает 25%. Условия полимеризационного наполнения ПВА перлитом и полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Полимеризационное наполнение ПВА перлитовым песком
(соотношение вода: перлит 7:1, эмульгатор ПВС, температура процесса 60°)

№№	Весовое соотношение ВА/перлит	Кол-во эмульгатора, г/л	Концентра- ция $K_2S_2O_8$, моль/л	Продолжи- тельность процесса, мин	Конверсия ВА, %	Содержание ПВА в ком- позите, %
1	0,466	—	0,021	240	—	—
2	0,466	2,9	0,021	240	21,5	9,0
3	0,466	6,7	0,024	240	11,3	5,0
4	0,466	7,0	0,021	240	86,0	28,5
5	0,932	7,0	0,020	240	97,5	48,5
6	0,932	11,5	0,010	90	20,0	15,0
7	0,932	11,5	0,010	180	44,0	44,0
8	0,932	11,5	0,021	120	72,0	41,5
9	1,864	11,5	0,021	40	30,5	36,2
10	1,864	11,5	0,021	45	37,3	40,0
11	1,864	11,5	0,021	90	62,9	54,0
12	1,864	11,5	0,021	145	—	—
13	0,254	5,7	0,021	360	96,5	19,7
14	0,580	5,7	0,021	150	95,4	35,5
15	0,994	11,5	0,021	150	100,0	50,0

Примечания к опытам: 1, 12 — происходит комкование продукта, распределение ПВА на перлите неравномерное; 2, 3 — использован эмульгатор Е-30; 4 — $[FeSO_4]=0,022$ моль/л, 15% полимера нерастворимы; 5 — $[FeSO_4]=0,039$ моль/л, 25% полимера нерастворимы.

По разработанной методике процесс полимеризационного наполнения ПВА перлитовым песком завершается за 2—6 ч при конверсии ВА 95—100%. Конечный продукт после фильтрации и высушивания представляет собой дисперсный порошкообразный материал. Судя по составу, ПВА равномерно распределен на наполнителе.

Экспериментальная часть

Аппретирование перлитового песка. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 100 г вспученного перлитового песка и 1,0 л петролейного эфира (фракция, кипящая при 70—100°) или ацетона, повышали температуру до кипения и добавляли 3,0 г триметилхлорсилана или метилтрихлорсилана. Перемешивание в условиях кипения растворителя продолжали 2 ч,

отгоняли растворитель и сушили аппретированный перлит в той же колбе при 130—150°/12 мм. Привес после аппретирования составляет 1,5—2,0 %. Ректификатный ВА очищали двукратной фракционной перегонкой под азотом с отбором фракции, кипящей при 67,6—68,0°. Персульфат калия очищали перекристаллизацией из воды.

Полимеризационное наполнение. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и вводом для азота, после продувки помещали раствор ПВС марки 8/2 в дистиллированной воде и перлитовый песок. При непрерывном перемешивании под током азота после равномерного распределения перлитового песка добавляли ВА, через 30 мин повышали температуру до 60° и после термостатирования ($\pm 0,2^\circ$) добавляли раствор $K_2S_2O_8$ в дистиллированной воде. При необходимости процесс полимеризации останавливали добавлением раствора гидрохинона. При низком содержании полимера (30—35%) композит осаждается из полимеризационной массы при прекращении перемешивания и охлаждении; при более высоких содержаниях полимера композит отделяли добавлением коагулянта. Наполненный перлитом ПВА фильтровали, промывали водой и сушили до постоянного веса при 54° и 12 мм. Содержание ПВА в композите и конверсию ВА определяли путем сжигания образцов из разных участков композита с усреднением полученных данных.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏՍԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԼՑՈՆԱՎՈՐՈՒՄ ՊԵՐԼԻՏՈՎ

Լ. Ա. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Իրականացված է պոլիվինիլացետատի պոլիմերիզացիոն լցոնավորումը փքեցված պերլիտի ափազով շրջամուկսիոն սխտեմում, պաշտպանիչ կոլոիդի՝ պոլիվինիլալկոհոլի ներկայությամբ: Գտնված են պրոցեսի օպտիմալ պայմանները, որոնք ապահովում են պոլիմերի հավասարաչափ բաշխումը լցոնի վրա պոլիմերացման մեծ խորություների դեպքում:

THE POLYMERIC FILLING OF POLYVINYLAETATE WITH PERLITE

L. A. AKOPIAN, E. V. POKRIKIAN, S. M. AYRAPETIAN and S. G. MATSOYAN

The polymeric filling of polyvinylacetate with perlite sand in an aqueous-emulsion system in the presence of polyvinyl alcohol as a protecting colloid has been accomplished. The optimal conditions has been found providing an even distribution of the polymer on the filler in the case of high conversions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Констандов, Н. С. Ениколопов, Ф. С. Дьячковский, Л. А. Новокшинова, Ю. А. Гаврилов, О. И. Кудинова, Т. А. Маклакова, Л. А. Акопян, Х.—М. А. Брикентейн, Авт. свид. СССР № 763379, Бюлл. изобр. № 34 (1980).
2. С. С. Иванчев, Н. С. Ениколопан, Б. В. Полозов, А. В. Дмитренко, В. А. Демидова, А. М. Крупник, А. К. Литковец, Высокомол. соед., А23, 2064 (1981).
3. М. Линдеман, Механизм полимеризации винилацетата, в кн. «Полимеризация виниловых мономеров», под ред. Д. Хема, Изд. «Химия, М., 1973, стр. 50.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.313.2 : 549.67 : 542.937

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, К. А. КУРГИНЯН, В. П. КУКОЛЕВ,
З. К. ЭВОЯН и Л. Н. МЕЛКОНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 VIII 1981

В ранее опубликованных работах сообщалось об использовании цеолитов как катализаторов дегидрохлорирования различных галоид-содержащих органических соединений [1], в том числе для дегидрохлорирования 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в хлоропрен [2].

С целью поиска новых активных каталитических систем нами исследована возможность парофазного каталитического дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 с использованием для этой цели солей различных металлов, нанесенных на активные носители.

В ходе выполнения поставленной задачи была изучена каталитическая активность солей Li, K, Ca, Ba и др., нанесенных на различные поверхности.

В табл. 1 приведены результаты дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена на каталитической системе, полученной нанесением KF на различные поверхности. Как видно из таблицы, каталитическая активность KF в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в значительной мере зависит от природы активной поверхности. Из всех использованных катализаторов наиболее активной оказалась система KF/ТЗКА. В этом случае отщепление хлористого водорода приводит к селективному образованию 2-хлор-1,3-бутадиена (β-хлоропрен). Весьма существенно, что эффективность работы катализатора не падает в течение долгого времени (10 дней).

Температура реакции также оказывает заметное влияние не только на скорость отщепления HCl, но и на селективность процесса. Так, например, в случае KF/ТЗКА повышение температуры приводит к заметному увеличению выхода хлоропрена, при этом селективность процесса остается неизменной. При использовании же каталитической системы KF/пемза конверсия 3,4-ДХБ-1 и избирательность процесса в значительной степени зависят от температуры. Так, при 160° основным продуктом является 2-хлор-1,3-бутадиен, при 200° наряду с последним образуется незначительное количество 1-хлор-2,3-бутадиена, а при 240° процесс полностью теряет свою избирательность (40% 1-хлор-1,3-бутадиена, 15% 1-хлор-2,3-бутадиена, 15% бутадиена).

Также исследована каталитическая активность различных солей в реакции дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена. Результаты приведены в табл. 2. В отличие от каталитической системы KF/ТЗКА, при-

водящей к образованию β -хлоропрена, при отщеплении HCl от 3,4-ДХБ-1 каталитические системы, перечисленные в табл. 2, в аналогичных условиях приводят к образованию смеси α -хлоропрена и бутадиена.

Таблица 1

Влияние природы носителя на каталитическую активность в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1

Катализатор	Температура реакции, °C	Выход β -ХП, %	Побочные продукты
КЕ/ТЗКА*	135	60	3% α -ХП
	180	70	1% α -ХП
	250	85	следы α -ХП
KF/пемза	160	35	α -ХП нет
	200	40	следы α -ХП
	240	40	15% α -ХП, 15% бутадиена
KF/хроматон Н	105	40	5% α -ХП
	180	30	5% α -ХП
	280	40	25% α -ХП, 10% бутадиена
KF/силикагель КСК	100	40	1% α -ХП
	240	60	1% α -ХП
	250	70	20% α -ХП
KF/активирован. уголь	130	нет	следы α -ХП
	300	нет	следы α -ХП
KF/цеолит	100	40	3% α -ХП
	190	50	20% α -ХП
	250	65	20% α -ХП
KF/ Al_2O_3	140	2	
	170	50	
	260	2	60% α -ХП, 20% бутадиена
KF/силикагель КСС № 4	100	5	20 α -ХП
	160	30	20 α -ХП
	290	40	20 α -ХП
KF/40% ТЗКА	100	70	3% α -ХП
	180	85	5% α -ХП
	260	50	20% α -ХП, 10% бутадиена
KF/пемза, активир. при 300°	100	30	
	200	60	следы α -ХП
	290	60	2% α -ХП
KF/диатомит	110	40	
	190	80	2% α -ХП
	280	70	8% α -ХП, 10% бутадиена

* Продолжительность работы катализатора 10 дней.

Некоторые каталитические системы, перечисленные в табл. 2, в сравнительно мягких условиях оказались активными для более глубокого отщепления HCl от 3,4-ДХБ-1. Так, использование системы $\text{LiF}/\text{ТЗКА}$ уже при 135° приводит к образованию бутадиена с 10% выходом. При более высоких температурах (180°) выход бутадиена достигает 40%.

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в присутствии различных солей

Катализатор	Температура реакции, °C	Выход β -ХП, %	Другие продукты
$\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	160	нет	следы бутадиена
	250	нет	следы бутадиена
$\text{BaCl}_2/\text{ТЗКА}$	120	10	5% α -ХП
	135	10	10% α -ХП
$\text{LiCl}/\text{пемза}$	250	10	10% α -ХП
	350	30	20% α -ХП
$\text{LiCl}/\text{ТЗКА}$	135	нет	40% α -ХП, 10% бутадиена
	160	нет	20% α -ХП, 20% бутадиена
	180	нет	40% бутадиена
$\text{KSC}/\text{пемза}$	160	нет	следы α -ХП
	250	нет	15% α -ХП, 15% бутадиена
	300	нет	20% α -ХП, 3% бутадиена
$\text{AgCl}/\text{ТЗКА}$	170	нет	20% α -ХП, 25% бутадиена
	250	нет	45% бутадиена
$\text{CaF}_2/\text{пемза}$	130	нет	10% α -ХП
	190	нет	35% α -ХП, 5% бутадиена
	250	нет	55% α -ХП, 20% бутадиена
$\text{AlF}_3/\text{пемза}$	160	нет	20% α -ХП, 5% бутадиена
	200	нет	45% α -ХП, 40% бутадиена
	320	нет	35% α -ХП, 50% бутадиена
BaF_2	160	нет	50% α -ХП
	200	нет	70% α -ХП
	250	нет	85% α -ХП, следы бутадиена
Пемза	200	нет	следы α -ХП
	250	нет	1% α -ХП, следы бутадиена

Экспериментальная часть

Для получения нанесенных катализаторов с 20% содержанием соли на носителе исходные соли растворяют в минимальном количестве воды (которое может впитать носитель): а) для приготовления системы $\text{LiCl}/\text{ТЗКА}$ 3,8 г LiCl (безводного) растворяют в 20 мл воды, пропитывают 15 г ТЗКА, затем сушат в вакууме при 100°; б) для приготовления системы $\text{CaCl}_2/\text{пемза}$ 4 г CaCl_2 растворяют в 35 мл воды, пропитывают полученным раствором 16 г пемзы, затем сушат в вакууме при 100°.

Дегидрохлорирование проводят следующим образом: в стеклянную трубку длиной 20 см и диаметром 8 мм помещают нанесенные катализаторы и активируют при 300—400° 4 ч. После активации соответствующий дихлорид в количестве 5 г в течение 2 ч при 80° барботируют азотом со скоростью 3 л/ч. Пары дихлорида вместе с азотом проходят через реактор. На выходе продукты реакции конденсируют в ловушке при —70°. Анализ продуктов проводят методом ГЖХ с использованием детектора по теплопроводности на колонке 2 м × 3 мм, содержащей 10% трикрезилфосфата на хромосорбе Р. Температура колонки

60°, скорость газа-носителя (гелия) 25 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта использован *n*-гептан.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Klading, H. Noller, J. Catal., 29, 385 (1973).
2. Г. А. Чухаджян, В. П. Куколев, Н. А. Балюшина, В. А. Матосян, Арм. хим. ж., 35, 307 (1982).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 761—763 (1982 г.)

УДК 546.18+547.315.1

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БРОМИСТОГО ТРИФЕНИЛ-3-ФЕНИЛ-1,2-ПРОПАДИЕНИЛФОСФОНΙΑ С ГИДРАТОМ ГИДРАЗИНА

Р. А. ХАЧАТРЯН, Г. А. МКРТЧЯН, С. А. ЗАЛИНЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

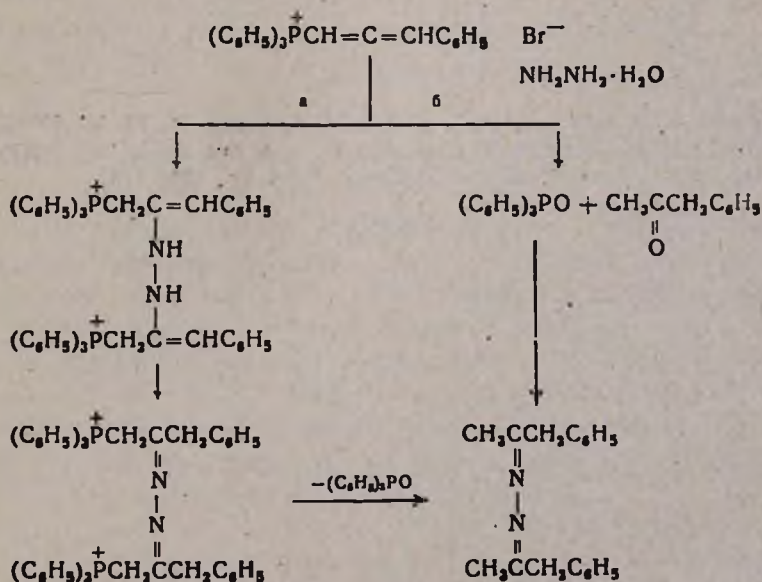
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

В предыдущих сообщениях нами было установлено, что трифенилфосфониевые соли с 3-фенил-1,2-пропадиенильной или 3-изопропенил-1,2-пропадиенильной группой легко реагируют с такими нуклеофилами, как амины, спирты, фосфины, меркаптаны и т. д. с образованием продуктов присоединения по α, β -непредельной связи [1, 2].

В продолжение этих исследований изучено взаимодействие бромистого трифенил-3-фенил-1,2-пропадиенилфосфония с гидратом гидразина. Показано, что реакция в бензольном растворе с саморазогреванием происходит уже при комнатной температуре, приводя к образованию окиси трифенилфосфина и азина метилбензилкетона с почти количественными выходами.

Для образования этих продуктов теоретически возможны две схемы реакции:



По схеме *a* имеет место присоединение одной молекулы гидразина по α, β -непредельным связям двух молекул соли с последующими изомеризацией и щелочным гидролизом. Согласно же схеме *б*, первым актом реакции является щелочной гидролиз. Образовавшийся при этом метилбензилкетон реагирует с гидратом гидразина, образуя азин.

Для выбора между этими схемами изучено взаимодействие метилбензилкетона с гидратом гидразина в примененных условиях присоединения. Оказалось, что в этих условиях с избытком гидрата гидразина кетон образует гидразон, единственным же продуктом взаимодействия бромистого трифенил-3-фенил-1,2-пропадиенилфосфония с гидратом гидразина даже при 4-кратном избытке последнего является азин. Таким образом, путь *б* отпадает и остается предположить, что реакция происходит по схеме присоединения-изомеризации—щелочного гидролиза.

Экспериментальная часть

Взаимодействие бромистого трифенил-3-фенил-1,2-пропадиенилфосфония с гидратом гидразина. К суспензии 18,3 г (0,04 моля) четвертичной фосфониевой соли в 100 мл бензола в течение 45 мин прибавляли 8 г (0,16 моля) гидрата-гидразина. Реакция происходила с саморазогреванием, температура реакционной смеси достигала 33°. Смесь нагревали на кипящей водяной бане до полного растворения соли. Верхний слой отделили, нижний несколько раз экстрагировали бензолом. После удаления бензола остаток обработали 100 мл гексана. Гексановый раствор отделили, остаток несколько раз кипятили с гексаном, порциями по 100 мл. Из остатка получили 10 г (89, 9%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 154—155°, не дававшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Соединенные гексановые вытяжки высушили, гексан отогнали. Перегонкой получили 4,8 г (90, 9%) азина метилбензилкетона с т. кип. 157—159°/1 мм [3]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1630—1640.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. А. Акаян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).
2. Ж. А. Акаян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 582 (1977).
3. Y. Elquero, R. Jacoulet, C. Marzin, Bull. soc. chim. Fr., 1968, 713.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром, колонка 2,5 м×3 мм, карбовакс 20М (5%), апизон К (5%) на целите 545. Газ-носитель (гелий) 30—40 мл/мин, 50—70°.

3-Хлор-1,2-бутадиен (II) и транс-2,3-дихлор-2-бутен (III). В колбу, снабженную обратным холодильником, охлажденную смесью ацетона и твердой углекислоты, помещали 32 г (0,5 г-ат) цинковой пыли в 40 мл метанола и при перемешивании при 34—40° прикапывали (в течение 1 ч) 39,4 г (0,25 моля) транс-1,2,3-трихлор-2-бутена (транс-1), полученного по [2]. Перемешивание при этой температуре продолжали 4 ч, после чего добавили 100 мл холодного раствора 5% соляной кислоты. Выделенное масло (17,9 г), согласно ГЖХ, содержало 1,5% VI, 11,2% IV, 11% V, 50,5% II, 18% транс-III и два неидентифицированных вещества. Соединения II—VI в смеси идентифицированы по ГЖХ сравнением с эталонными соединениями, полученными по [3—7].

Из смеси отогнали легкокипящие соединения, которые собрали в змеевике. При этом получено 3 г (~22%) смеси углеводородов IV—VI. Фракционированием остатка выделили 9,3 г (42,1%) II, т. кип. 66—69°/680 мм, n_D^{20} 1,4562 (по [3], т. кип. 66,5—67,5°/680 мм, n_D^{20} 1,4568), ИК спектр, ν , см⁻¹: 1965 (>C=C=C<); 2,5 г (8%) транс-III, т. кип. 97—99°/680 мм, n_D^{20} 1,4555 (по [4], т. кип. 100—101°/750 мм, n_D^{25} 1,4550), ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 (>C=C<); и 1,04 г высококипящих продуктов.

Аналогично из 39,4 г (0,25 моля) трихлорбутена транс-1, 19,5 г (0,3 г-ат) цинковой пыли в 40 мл метанола получено 1,5 г (11,2%) смеси углеводородов IV—VI, 8 г (36,2%) хлорбутадиена II, 4,2 г (13,4%) дихлорбутена транс-III и 7,2 г (18,1%) исходного транс-1.

Получение смеси 1,2-бутадиена (IV) и 2-бутина (V). В колбе, снабженной обратным холодильником, соединенным со змеевиком, охлажденным до -5+—10°, к смеси 48 г (0,75 г-ат) цинковой пыли и 40 мм этиленгликоля при перемешивании при 165—170° по каплям прибавляли 47,8 г (0,3 моля) трихлорбутена транс-1. При этом в обратный холодильник подавали воду с температурой 20°, перемешивание и нагревание продолжали до прекращения выделения углеводородов, после чего обратный холодильник заменяли нисходящим и отгоняли высококипящие продукты. В результате в змеевике собрано 10,5 г смеси углеводородов IV—VI, содержащей (ГЖХ) 60,7% (6,4 г) IV, 36,7% (3,85 г) V, 2,4% (0,25 г) VI. Выходы IV—VI 39,5; 23,7; 1,5%; соответственно. Общий выход углеводородов ~64%. Фракционированием высококипящих продуктов (5,1 г) выделили 2,4 г (9,1%) II, т. кип. 66—69°/680 мм, n_D^{20} 1,4562; 2,2 г (5,6%) транс-III, т. кип. 97—99°/680 мм, n_D^{25} 1,4555.

Через 30 мм ССl₄ пропускали 7 г смеси углеводородов IV—VI из конденсата в змеевике и одновременно при температуре 0° прикапывали бром до прекращения обесцвечивания раствора. После удаления ССl₄ фракционировкой остатка выделили: 1,45 г транс-III, т. кип.

142—144°/680 мм, n_D^{20} 1,5260 (по [8], т. кип. 153—155°/760 мм, n_D^{20} 1,5252); 0,6 г 2,3-дибромбутана, т. кип. 76,5°/50 мм, n_D^{20} 1,5140 (по [9], т. кип. 75,5—76,5°/50 мм, n_D^{25} 1,5126); 5,42 г 2,3-дибром-1-бутена, т. кип. 72—74°/20 мм, n_D^{20} 1,5460 (по [5], т. кип. 75°/25 мм, n_D^{20} 1,5464); 2,5 г 1,2,2,3-тетрабромбутана, т. кип. 124—125°/14 мм, n_D^{20} 1,6070 (по [5], т. кип. 97,5°/7 мм, n_D^{20} 1,6070).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Густавсон, ЖРХО, 20, 615 (1888); Г. Г. Густавсон, Н. Я. Демьянов, ЖВХО, 20, 625 (1888).
2. Р. А. Казарян, Э. Е. Капелян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Г. Б. Арсенян, Э. А. Аветисян, В. Ф. Журба, А. А. Назарян, ЖОрХ, 7, 2466 (1971).
4. Д. В. Тищенко, А. Н. Чурбаков, ЖОХ, 6, 1553 (1936).
5. C. D. Hurd, R. N. Meinert, I. Am. Chem. Soc., 53, 289 (1931).
6. D. W. Yost, D. W. Osborne, C. S. Garner, J. Am. Chem. Soc., 63, 3492 (1941).
7. W. G. Young, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 52, 1964 (1930).
8. K. Grtssbaum, J. Bruggemann, Chem. Ber., 105, 3633 (1972).
9. H. L. Georing, D. W. Larsen, J. Am. Chem. Soc., 81, 5937 (1959).