

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ.
խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.943+547.211+542.945.27

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ
ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ H_2S И
 SO_2 , ВОЗНИКАЮЩИХ ИЗ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

А. З. КАРАПЕТЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1983

Показано, что под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа твердофазное неорганическое соединение халькопирит подвергается химическим превращениям. Изучены закономерности накопления серосодержащих газообразных продуктов реакции — H_2S , SO_2 в проточных условиях проведения процесса при $T = 913 \div 1073$ К.

Установлено, что выход, а также эффективная энергия активации накопления H_2S зависят от скорости потока газов, т. е. от времени контакта газофазной реакции.

Рис. 7, библиографические ссылки 3.

Недавно было показано, что цепная газофазная реакция, в ходе которой возникают высокие концентрации свободных радикалов и атомов, являясь активной химической средой, может вызвать превращения твердофазных неорганических соединений при контактировании с ними [1].

В частности, сульфиды металлов в условиях цепных процессов окисления углеводородов и водорода подвергаются превращениям с образованием сероводорода. При этих температурах ($873 \div 1073$ К) восстановительный обжиг в среде только углеводорода или водорода с образованием того же сероводорода с заметными скоростями не протекает.

В настоящей работе поставлена цель — более подробно изучить кинетические закономерности процесса десульфуризации медного сульфидного концентрата — халькопирита в условиях воздействия цепной реакцией окисления природного газа.

Как и в [1], процесс проводился в проточных условиях при различных скоростях газового потока и температурах. Принципиальная схема установки дана на рис. 1. Смесь природного газа и воздуха в соотношении 3 : 1 (оптимальный состав) пропусклась через кварцевый цилиндрический реактор 1 ($d = 20$ мм, $V = 18,2$ см³), в который была помещена кварцевая лодочка 2 с тонкоизмельченным образцом — медным концентратом. Опыты проводились при атмосферном давлении.

Потоки газов регулировались с помощью реометров 3. Газы сначала поступали в смеситель, а затем в реактор. Реактор был помещен в терморегулируемую трубчатую печь 4. После выхода газовый поток из

реакционной зоны проходил через систему поглотителей, залитых насыщенными водными растворами CuSO_4 и KMnO_4 . Непоглощенные газы выбрасывались в атмосферу. По ходу опыта через определенные интервалы времени производился анализ газовой фазы. Для этого каждый раз из центра реактора через капилляр 5 отбиралась часть реагирующих газов объемом $0,5 \div 2 \text{ см}^3$ и производился хроматографический анализ газовой смеси.

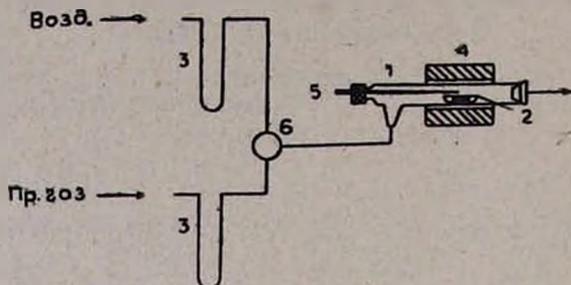


Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор, 2 — кварцевая лодочка с образцом, 3 — реометры, 4 — электрическая печь, 5 — капилляр для отбора пробы, 6 — смеситель.

Разделение H_2S , SO_2 , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2O проводилось на колонке ($l=3 \text{ м}$, $d=3 \text{ мм}$), заполненной полисорбтом. Скорость газа-носителя (гелия) составляла $48 \text{ см}^3/\text{мин}$. Температура колонки 323 К . Разделение H_2 , O_2 проводилось на колонке ($l=2 \text{ м}$, $d=4 \text{ мм}$), заполненной молекулярными ситами 5 \AA при температуре 398 К . Скорость газа-носителя (аргона) $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Детектирование осуществлялось с помощью катарометра.

Для установления, влияют ли сульфиды на процесс окисления природного газа, он изучался отдельно в том же реакторе в отсутствие сульфидов.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые изменения содержания исходных, промежуточных и конечных веществ в реакторе, полученные при $T=1007$ и 1073 К , соответственно.

Процесс изучался также при более низких температурах (до 873 К).

Как видно из приведенных на рисунках данных, с повышением температуры расход кислорода и углеводородов, содержащихся в природном газе, увеличивается. Вместе с этим усиливается также образование C_2H_4 , CO_2 , H_2 , H_2O . При относительно низких температурах ($873 \div 1023 \text{ К}$) выход этилена и водорода увеличивается с повышением времени контакта и достигает предельного значения (рис. 2). Однако при $T=1073 \text{ К}$ кинетические кривые накопления этих продуктов проходят через максимум (рис. 3) и абсолютные выходы уменьшаются, что свидетельствует об интенсификации превращений этилена и водорода с повышением температуры.

Окисление природного газа в контакте с медным концентратом изучалось при 916 , 953 , 973 , 1007 , 1050 , 1073 К в условиях различных скоростей газового потока.

Как следует из данных рис. 2 и 3, интенсивность процесса окисления меняется от времени контакта. Это может быть связано с тем, что в соответствии с общими положениями теории цепных реакций [2, 3] при разных степенях превращения соответственно должны реализовываться также различные концентрации активных центров—атомов и радикалов, с участием которых протекает газофазное окисление углеводородов.

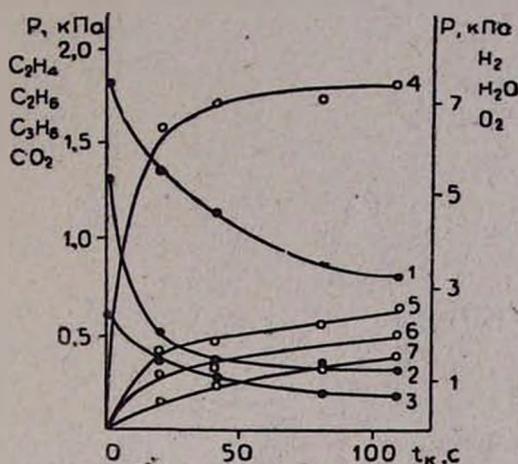


Рис. 2. Кинетика расходования: 1 — этана, 2 — кислорода, 3 — пропана, и образования: 4 — этилена, 5 — водорода, 6 — воды, 7 — CO_2 в процессе окисления природного газа при атмосферном давлении и $T=1007\text{ K}$. Соотношение природного газа к воздуху, 3:1.

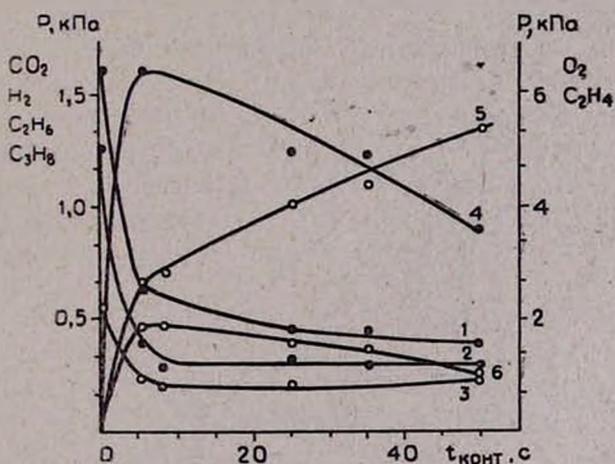


Рис. 3. Кинетика расходования: 1 — этана, 2 — кислорода, 3 — пропана, и образования: 4 — H_2 , 5 — CO_2 , 6 — C_2H_4 в процессе окисления природного газа при $T=1073\text{ K}$.

Исходя из этого процесс превращения в присутствии концентрата изучался при временах контакта $t_x=8,13; 20,5; 32,5; 50; 60\text{ c}$. Опыты, проведенные при двух скоростях газового потока ($t_x=20,5$ и $32,5\text{ c}$), показали, что при относительно низких температурах (до 953 K), если

навеска концентрата не превышает 0,5 г, в качестве основного продукта десульфуризации в газовой фазе обнаруживается SO_2 . При тех же условиях, если навеска концентрата составляет 1 г и более, десульфуризация происходит с образованием как SO_2 , так и H_2S . При навеске 0,5 г выделение H_2S наблюдается при температуре в реакторе выше 953 К.

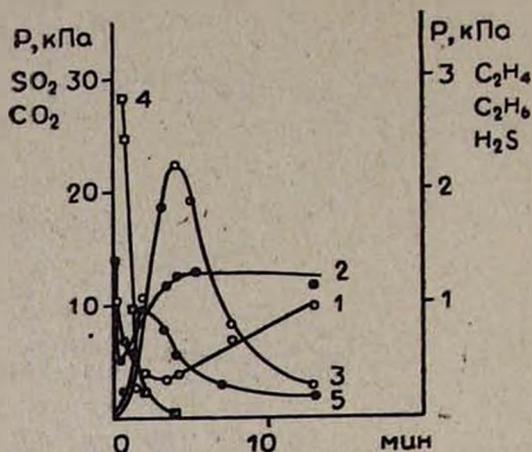


Рис. 4. Кинетика расходования: 1 — этана, 2 — этилена, и выделения: 3 — H_2S , 4 — SO_2 , 5 — CO_2 при $T=1007$ К, $t_x=20,5$ с.

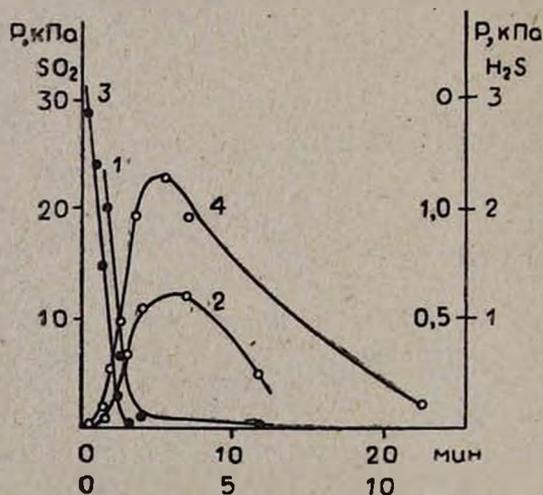


Рис. 5. Кинетика выделения SO_2 и H_2S , $T=1007$ К: а) 1 — SO_2 , 2 — H_2S при $t_x=8,13$ с, б) 3 — SO_2 , 4 — H_2S , при $t_x=32,5$ с.

На рис. 4, 5 и 6 представлены типичные кинетические кривые накопления продуктов и расхода кислорода, а также некоторых компонентов природного газа в процессе десульфуризации при $T=1007, 1073$ К и различных скоростях газового потока (навеска 0,5 г).

Из этих данных видно, что общие закономерности во всех случаях одинаковы. Процесс начинается с образования SO_2 , выделение кото-

рого со временем сильно замедляется. Вместе с этим в продуктах реакции появляется H_2S , образование которого активируется во времени. Однако выход H_2S , увеличиваясь в дальнейшем, проходит через максимум и постепенно уменьшается.

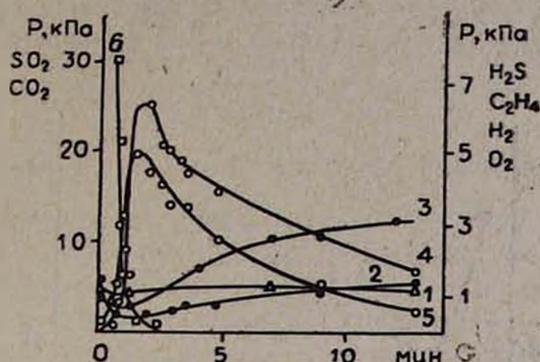


Рис. 6. Кинетика расходов: 1— O_2 , 2—этилена, и выделения: 3— H_2 , 4— H_2S , 5— CO_2 и 6— SO_2 при $t_k=32,5$ с, $T=1073$ К.

Как видно из данных, представленных на рис. 4, 5 и 6, выделение H_2S наблюдается в течение 15–20 мин, в то время как SO_2 не обнаруживается в продуктах уже спустя 3–5 мин после начала процесса. Интересно отметить, что выделение H_2S в определенном интервале времени сопровождается уменьшением в системе концентрации таких газов, как этан, этилен, водород и др. (рис. 4,6). При этом увеличивается концентрация CO_2 .

Однако по мере возрастания выхода H_2S расход указанных газов вновь замедляется и концентрации их, увеличиваясь, достигают значений, фиксируемых в процессе газообразного окисления природного газа при этих временах контакта в отсутствие сульфида (рис. 2,3).

Своеобразно поведение водорода. Выход его также вначале уменьшается. Однако с увеличением выхода H_2S наблюдается возрастание выхода водорода до значений, в несколько раз превышающих концентрацию, образующуюся при окислении природного газа в отсутствие сульфида (рис. 3 и 6).

Из кинетических кривых, полученных при разных скоростях газового потока, следует, что максимальный выход сероводорода зависит от времени контакта. Данные по максимальным выходам H_2S , полученные при разных временах контакта, приводятся на рис. 7, из которого следует, что максимальный выход H_2S при $T=1007$ К достигается, когда $t_k=20$ с. При других временах контакта концентрация H_2S ниже. С повышением температуры максимальная скорость, естественно, будет достигаться при меньших временах контакта. Действительно, данные, представленные на рис. 7, показывают, что при $T=1073$ К максимум на кривой 2 должен находиться при временах контакта меньших, чем 8 с.

Подробно изучалась зависимость выхода H_2S от температуры при массе навески 0,5 г. Экспериментальные данные, полученные при раз-

личных температурах в реакторе (973; 1007; 1050; 1073 K), показали, что с повышением температуры максимальная концентрация H_2S увеличивается. Определенная по температурной зависимости максимальной концентрации сероводорода при $t_x = 32,5$ с эффективная энергия активации равна $93,6 \pm 2,94$ кДж/моль. Определенная таким же путем эффективная энергия активации при $t_x = 8,25$ с равна 183, а при 60 с — 212,9 кДж/моль.

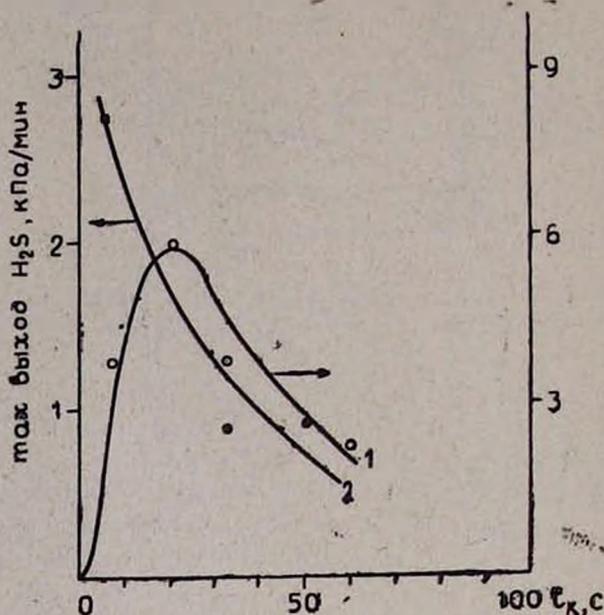


Рис. 7. Зависимость максимального выхода H_2S от времени контакта: 1 — при $T = 1007$ K, 2 — при $T = 1073$ K.

Наблюдаемые различия в значениях эффективной энергии активации с изменением времени контакта газового потока свидетельствуют о том, что от интенсивности протекания газофазной реакции зависит характер процесса превращения твердофазного неорганического материала.

ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԳԱԶԱՅԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ ՊԻՆԻ ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ

1. ՌԵԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՔՍԻՂԱՑՄԱՆ ԳՐՈՑԵՍՈՒՄ ԽԱՎՈՊԻՐԻՏԻՑ ԱՌԱՋԱՑԱՄ H_2S -Ի ԵՎ SO_2 -Ի ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԻՆԱԶՍՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Զ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բնական գազի շղթայական գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում պինդ անօրգանական միացություն խալկոպիրիտը ենթարկվում է քիմիական փոխարկման: Ուսումնասիրված է ծծումբ պարունակող գազաֆազ վերջանյութերի (H_2S և SO_2) կուտակման օրինաչափությունները, որոնք ստացվել են շղթային սարքավորման վրա ($T = 913 \div 1073$ K):

Ցուլց է տված, որ ինչպես H_2S -ի ելքը, այնպես էլ նրա առաջացման ակտիվացման էներգիան կախված են շիթի արագութունից, այսինքն գազաֆազ ուսկցիայի կոնտակտի ժամանակամիջոցից:

TRANSFORMATIONS OF SOLID INORGANIC COMPOUNDS INFLUENCED BY GAS PHASE CHAIN REACTIONS

1. KINETIC RELATIONSHIPS OF H_2S AND SO_2 ACCUMULATION FORMED FROM CHALCOPYRITE IN THE OXIDATION PROCESS OF NATURAL GAS

A. E. KARAPETIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

The solid inorganic compound chalcopyrite ($CuFeS_2$) has been shown to be subjected to chemical transformations under the influence of the gas phase oxidation of natural gas. The accumulation of the sulphur containing gaseous reaction products, i. e. hydrogen sulphide and sulphur dioxide has been studied at a temperature interval of 913—1073 K under flow conditions. It has been established that the yield and the activation energy of hydrogen sulphide accumulation depend upon the time of contact of the gase phase reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
3. В. Я. Штерн, в сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд. АН СССР, 1955.

Армянский химический журнал. т. 37, № 1, стр. 9—14 (1984 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.719+546.77+546.78+546.88+543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНОВ Re (VII), Mo (VI), V (V) И W (VI) МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН и С. Д. БАГДАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1982

Изучено бумажнохроматографическое поведение анионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) с использованием в качестве подвижной фазы растворов соляной кислоты различной концентрации, насыщенных *n*-бутзловым и *n*-амиловым спиртами, и этих же спиртов, насыщенных растворами соляной кислоты различной концентрация. Изучено также влияние длины пробега подвижной фазы по бумаге и природы хроматографической бумаги. Наиболее эффективным из испытанных 7 сортов хроматографических бумаг оказались ленинградская бумага «Ватман С» и английская «Ватман № 54».

Разработана методика разделения и идентификации смеси ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Вычислены величины разделительной способности и высот, эквивалентных теоретической тарелке.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 23.

Разделению на бумаге смеси неорганических веществ с применением спиртсодержащих растворов в качестве подвижных фаз посвящено ограниченное число работ. В работах [1—21] изучено бумажнохроматографическое поведение нескольких десятков ионов, в том числе анионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Однако в них не рассмотрен вопрос разделения ионов Re, Mo, V и W.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности идентификации и разделения смеси ионов перрената, молибдата, ванадата и вольфрамата в спиртсодержащих растворах соляной кислоты. Техника эксперимента изложена в [22].

Эксперименты проведены в основном на отечественной бумаге для хроматографии марки «С» с использованием в качестве подвижной фазы растворов соляной кислоты различной концентрации, насыщенных *n*-бутиловым и *n*-амиловым спиртами, и растворов тех же спиртов, насыщенных соляной кислотой разной концентрации. Применяемые объемы нанесенных растворов—2—4 мкл, содержание отдельных элементов—2—4 мкг.

Обсуждение результатов

Как показывают данные табл. 1, при применении в качестве подвижной фазы *n*-бутилового спирта, насыщенного $\leq 0,1$ М раствором соляной кислоты, ионы Re, Mo и W как в отдельности, так и в смеси, плохо перемещаются со стартовой линии. При повышении концентрации HCl (до 4 М) R_f изученных ионов увеличивается. В этих растворах ионы Re, Mo и W имеют невысокие значения коэффициента распределения, вследствие чего плохо перемещаются по бумаге.

С увеличением концентрации соляной кислоты ее растворимость в бутиловом спирте увеличивается, а при концентрации HCl ≥ 6 М спирт полностью оседивается с кислотой. Поэтому с повышением концентрации соляной кислоты увеличивается значение коэффициента распределения указанных ионов, что особенно четко выражено при концентрациях HCl $\geq 0,5$ М для рения и молибдена и ≥ 4 М для вольфрама. В разбавленных растворах соляной кислоты ионы ванадия мигрируют по бумаге относительно лучше других.

Данные табл. 1 показывают также, что при применении в качестве подвижной фазы *n*-амилового спирта, насыщенного соляной кислотой (0,5 М), со стартовой линии перемещаются лишь ионы рения, частичное перемещение которых на бумаге объясняется малой их гидрофильностью по сравнению с другими ионами.

С увеличением концентрации HCl ≥ 1 М ионы V и W также перемещаются, однако перемещения ионов Mo не наблюдается.

Относительно низкое значение R_f для всех перечисленных анионов в амиловом спирте объясняется плохой их растворимостью в HCl по сравнению с бутиловым спиртом. Таким образом, применение как *n*-бутилового, так и *n*-амилового спиртов, насыщенных раствором HCl разной концентрации, мало эффективно для разделения и идентификации рассматриваемых анионов.

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава подвижной фазы

HCl, моль/л	R_f ионов							
	n-бутиловый спирт, насыщенный соляной кислотой				n-амиловый спирт, насыщенный соляной кислотой			
	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
0,001	0,07—0,16	0	0,40	0	0—0,11	0	0	0
0,01	0,05—0,18	0	0,46	0,16	0—0,12	0	0	0
0,1	0,20	0,12	0,37	0,20	0—0,11	0	0	0
0,5	0,60	0,60	0,35	0—0,30	0,13	0	0	0
1,0	0,75	0,72	0,31	0—0,36	0,14	0	0—0,40	0
2,0	0,83	0,75	0,41	0—0,32	0,15	0	0—0,40	0
4,0	0,86	0,77	0,70	0,62	0,32	0	0—0,34	0
6,0	—	—	—	—	0,37	0	0,36	0,25
8,0	—	—	—	—	0,65	0	0,38	0,65

Более эффективно применение в качестве подвижных фаз растворов соляной кислоты, насыщенных указанными спиртами (табл. 2). В растворах соляной кислоты, насыщенных n-амиловым спиртом, ионы рения мигрируют хорошо, что объясняется плохой сорбцией ионов рения на ленинградской бумаге. R_f ионов молибдена с увеличением концентрации кислоты постепенно увеличивается. В интервале 0,001—0,01 М HCl зоны ионов ванадия диффузны. С дальнейшим повышением концентрации раствора HCl зоны ионов ванадия приобретают компактные формы, что объясняется влиянием высокой концентрации водородных ионов, улучшающей растворимость амилового спирта и способствующей уменьшению диффузии зон ионов.

Ионы вольфрама при 0,001—0,01 М HCl имеют небольшие величины R_f . При повышении концентрации HCl, в отличие от ионов Mo и V, значения R_f вольфрама уменьшаются, а зоны его ионов диффузны. По компактности и четкости контуров зон преимущественно отличаются солянокислые растворы с концентрацией 1М по HCl, насыщенные n-амиловым спиртом. В этих условиях зоны ионов (в порядке уменьшения величин R_f) располагаются в следующий ряд: $V > Re > Mo > W$.

С целью выбора оптимальных условий разделения изучено влияние длины пробега подвижной фазы по бумаге на разделяемость и компактность зон ионов. Выяснилось, что при перемещении подвижной фазы на 10—15 см значение R_f ионов низкое, а ΔR_f разделяемых ионов недостаточна для количественного их разделения.

При длине пробега ~ 30 см зоны ионов диффузны, а процесс очень продолжителен. Наиболее удобна длина пробега 20—25 см, при которой зоны ионов не перекрываются и количественно разделяются. Изучалось также влияние природы хроматографической бумаги на поведение рассматриваемых ионов. Было испытано 7 сортов бумаг: ленинградский «Ватман С», «Ватман 1», немецкая бумага марки FN-1, FN-11,

FN-15, английский ватман № 2043 и 54. Эти бумаги отличаются толщиной, контрастностью, скоростью перемещения растворителей и т. д. В зависимости от свойств бумаг для разделения изучаемых ионов необходима различная продолжительность времени, и при этом зоны разделяемых ионов резко отличаются по компактности.

Таблица 2

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава подвижной фазы

HCl, моль/л	R_f ионов							
	соляная кислота, насыщенная n-бутиловым спиртом				соляная кислота, насыщенная n-амиловым спиртом			
	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
0,001	0,88	0,27	0,29	0,25	0,62	0,42	0,36—0,81	0,23—0,42
0,01	0,84	0,36	0,51	0,28	0,67	0,46	0,40—0,82	0,24—0,44
0,1	0,84	0,47	0,89	0,36	0,76	0,68	0,82	0,24—0,42
0,5	0,82	0,56	0,90	0,52	0,80	0,68	0,90	0,23—0,50
1,0	0,80	0,63	0,91	0,56	0,80	0,67	0,94	0,30—0,52
2,0	0,77	0,65	0,87	0,60	0,82	0,67	0,94	0,20—0,35
4,0	0,76	0,69	0,83	0,62	0,80	0,66	0,93	0,16—0,32
6,0	0,80	0,72	0,77	0,64	0,82	0,67	0,90	0,12—0,30
8,0	0,81	0,73	0,72	0,66	0,80	0,68	0,89	0,10—0,26
10,0	0,84	0,74	0,68	0,26—0,63	0,82	0,71	0,83	0,06—0,26

Исследования показали, что для разделения изученных ионов наиболее эффективны ленинградская бумага «Ватман С» и английская «Ватман № 54». Удовлетворительное разделение наблюдается на немецкой бумаге FN-11.

Методика разделения ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама

На расстоянии 5—6 см от края бумажной ленты размерами 17×30 см графитовым карандашом вычерчивают стартовую линию по ширине полоски. На этой линии на расстоянии 1,5—2,0 см друг от друга градуированной микропипеткой наносят растворы исследуемых ионов, а в середину стартовой линии—смесь растворов этих же ионов объемом 2—4 мкл и высушивают бумажную ленту струей теплого воздуха или в комнатных условиях. В камеру, закрепленную на верхней части камеры для хроматографирования, вливают 30—40 мл 1М раствора HCl, насыщенного n-амиловым спиртом, затем вводят бумажную ленту со стартового конца (не допуская погружения стартовой линии в растворитель). После перемещения подвижной фазы на расстояние ~25 см от стартовой линии полоску бумаги вынимают и сушат в сушильном шкафу при 110° (или в комнатных условиях). Высушенную бумагу опрыскивают 10% раствором SnCl₂ в 3 М HCl, затем 50% водным раствором роданида аммония и снова сушат. После опрыскивания появляются

окрашенные пятна: Re—желто-оранжевое, Mo—фиолетовое, V—зеленое и W—желто-зеленое. Зоны ионов компактны и характеризуются следующими значениями R_f : Re = 0,80; Mo = 0,67; V = 0,94 и W = 0,30—0,52.

Продолжительность процесса 3 ч, чувствительность метода для Re 0,1, Mo и V 0,2, а W 0,5 мкг в исследуемом растворе. Абсолютная воспроизводимость (стандартное отклонение) величин R_f , оцененная по параллельным измерениям на 5 образцах бумаги сорта ленинградский «Ватман С», составляет для Re, Mo и V 0,02, для W—0,03. Типичная хроматограмма смеси разделяемых ионов полученная по предлагаемой методике при разделении смеси, содержащей по 2 мкг каждого из изученных элементов, наряду с хроматограммами отдельных элементов приведена на рисунке (высота фронта растворителя 25 см).

В качестве критерия эффективности разделения в табл. 3 приведены значения величин разделительной способности R_s (для пар соседних элементов) и высот, эквивалентных теоретической тарелке ($H=ВЭТТ$), вычисленные по формулам (1, 2) [23]:

$$R_s = \frac{2\Delta x}{y_1 + y_2} \quad (1)$$

$$ВЭТТ = H = y^2/16x \quad (2)$$

где $x = x_2 - x_1$ — разность пробегов пятен соседних элементов (мм), измеряемых от линии старта до нижнего края соответствующего пятна; y_1, y_2 — ширина зоны элементов в направлении миграции (мм).

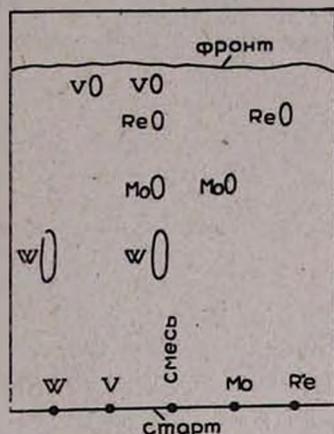


Рис. Хроматограмма разделения рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI).

Таблица 3
Значения величин разделительной способности (R_s) и высот, эквивалентных теоретической тарелке (H)

Название элемента	$x, мм$	$y, мм$	R_s	$H, мм$
Ванадий	243	16	V—Re=1,44	0,066
Рений	215	23		0,154
Молибден	167	23	Re—Mo=2,09	0,198
Вольфрам	97	51	Mo—W=1,9	1,67

Значения параметра $R_s > 1$ для всех пар изученных ионов показывают, что разработанная методика позволяет провести успешное разделение всех компонентов.

Re (VII), Mo (VI), V (V) եւ W (VI) իոնների բաժանումը եւ
նոնիզացումը թղթային քրոմատոգրաֆիայի վրա

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿԻԱՆ և Ս. Դ. ԲԱԳԴԱՍՏԻԱՆ

Ուսումնասիրված է Re (VII), Mo (VI), V (V) և W (VI) անիոնների թղթային քրոմատոգրաֆիայի վարքագիծը, օգտագործելով որպես շարժում ֆազը և-բուտանոլով և ն-ամիլսպիրտով հազեցած տարբեր կոնցենտրացիայի աղաթթվի և այդ թթվով հազեցած նույն սպիրտների լուծույթները:

Հաստատված է, որ լավ բաժանում տեղի ունի միայն սորբման մեխանիզմի դեպքում: Մշակված է վերահիշյալ իոնների խառնուրդի բաժանման և տեսակավորման մեթոդը:

SEPARATION AND IDENTIFICATION OF Re (VII), Mo (VI),
V (V) AND W (VI) IONS BY PAPER CHROMATOGRAPHY

D. S. GAYBAKIAN and S. D. BAGDASSARIAN

The chromatographic behaviour of Re (VII), Mo (VI), V (V) and W (VI) ions on paper has been studied using alcoholic solutions of hydrochloric acid of varying concentrations as the mobile phase. The influence of duration of the process and the kind of the chromatographic paper on the effectiveness of the separation of ions has been investigated. A method for the separation and identification of the above mentioned ions has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Lederer, Anal. Chim. Acta, 5, 185 (1951).
2. M. Lederer, там же, 8, 491 (1953).
3. S. Kertes, M. Lederer, там же, 15, 543 (1956).
4. G. Bagliano, M. Lederer, Ric. Sci., 38, 51 (1966).
5. T. Nascutiu, Studii Si Cercetari chim. Acad. RPR., 19, 719 (1961).
6. T. Nascutiu, Rev. Roumanie chim., 9, 273 (1964).
7. T. Nascutiu, там же, 9, 283 (1964).
8. T. Nascutiu, там же, 10, 989 (1965).
9. T. Nascutiu, там же, 12, 839 (1967).
10. T. Nascutiu, там же, 12, 845 (1967).
11. T. Nascutiu, V. Iliescu, там же, 12, 883 (1967).
12. Gr. Popa, T. Nascutiu, там же, 13, 315 (1968).
13. H. Burstall, G. Davies, R. Linstead, R. Wells, J. Chem. Soc., 1950, 516.
14. G. Sommer, Z. Analyt. Chem., 147, 241 (1955).
15. R. Grede De Carvalho, Anal. Chim. Acta, 16, 555 (1957).
16. A. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 161 (1959).
17. A. Ritchie, J. Chem. Educ., 38, 400 (1961).
18. Tzou Shih-Fu, Chien Hsueh-hsueh, Acta Chim. Sinica, 27, 14 (1961).
19. A. Musil, W. Haas, G. Weidmann, Mikrochim. Acta, 883 (1962).
20. Tzou Shih-Fu, Liang Shu-Chaun, Sci. Sinica, 11, 2, 207 (1962).
21. A. Schmeer-Erdey, Talanta, 10, 591 (1963).
22. Д. С. Гайбакян, Р. Т. Егикян, Уч. зап. ЕГУ, 53 (1973).
23. С. Перри, Р. Амос, П. Брюер, Практическое руководство по жидкостной хроматографии, Изд. «Мяр», М., 1974, стр. 18.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.292.26.11

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ
АЛКИЛИРОВАНИЯ

XX. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Г. О. ТОРОСЯН, А. Х. НАЗАРЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1982

Показано, что в двухфазной каталитической системе жидкость—жидкость уксусная кислота алкилируется хлористым бензолом и аллилгалогенидами с образованием соответствующих сложных эфиров. Алкилирование уксусной кислоты удобно проводить также в ряде апротонных растворителей с порошкообразным едким кали.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

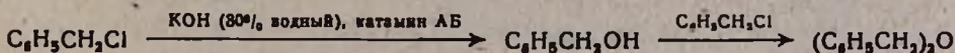
Ранее была показана высокая эффективность катамина АБ в реакциях алкилирования элемент-Н кислот алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе (ДФКС) [1, 2]. Настоящая статья посвящена изучению возможности применения этого катализатора в синтезе сложных эфиров.

Известно, что в некоторых случаях сложные эфиры удобно получать взаимодействием карбоксилат-анионов с алкилгалогенидами в присутствии каталитических количеств третичных аминов [3, 4]. Установлено, что при этом образование сложного эфира катализируется солью аммония, образующейся в реакционной смеси из амина и алкилгалогенида [5].

В последнее время появился ряд работ по синтезу сложных эфиров в условиях ДФКС [6—8]. Во всех указанных работах проводится алкилирование карбоксилат-анионов в ДФКС твердая фаза—жидкость.

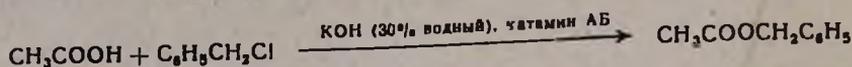
В настоящем сообщении изучено алкилирование уксусной кислоты в ДФКС жидкость—жидкость в присутствии катамина АБ, а также в апротонных растворителях в присутствии порошкообразного едкого кали.

Реакция с хлористым бензолом осуществлена его прикапыванием к смеси уксусной кислоты, катамина АБ и щелочи. Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что двойной молярный избыток щелочи, обычно применяемый при алкилировании элемент-Н кислот [1, 2], в этом случае приводит в основном к дибензиловому эфиру, образующемуся в результате гидролиза хлористого бензила с дальнейшим алкилированием.



Следовательно, можно предположить, что скорости гидролиза хлористого бензила и дальнейшего его превращения в дибензиловый эфир

превосходят скорость образования сложного эфира из карбоксилат-аниона и хлористого бензила. Исключительное образование дибензилового эфира наблюдалось при прикапывании водной щелочи к смеси уксусной кислоты с хлористым бензолом. Можно было предположить, что применение эквимолярного количества щелочи, достаточного лишь для анионизирования кислоты, исключит процесс гидролиза. И действительно, при прикапывании хлористого бензила к смеси эквимолярных количеств уксусной кислоты и щелочи в качестве единственного продукта реакции был получен бензилацетат.



Повышение температуры реакционной смеси способствует увеличению выхода бензилацетата (табл. 1).

Исследовано каталитическое действие триэтиламина и пиридина [3] на ход образования бензилацетата (табл. 1). Как и следовало ожидать, образующиеся из этих аминов соли аммония уступают по своей каталитической активности катамину АБ [1].

Таблица 1

Синтез бензилацетата в двухфазной каталитической системе. Катализатор 10 мол. % катамина АБ, 30% водный раствор КОН

Соотношение реагентов уксусная кислота : хлористый бензил : едкое кали	Условия реакции		Выход, %	
	Т, °С	время, ч	бензилацетат	дибензиловый эфир
1:1:1*	90	5	8	—
1:1:1	90	1	49	—
1:1:1	90	3	78	—
1:1:1	90	5	94	—
1:1:2	90	1	1	18
1:1:2	90	3	3	29
1:1:2	90	5	10	43
1:1:2**	90	2	—	41
1:1:1	25	2	24	—
1:1:1	25	4	46	—
1:1:1***	90	1	28	—
1:1:1****	90	1	29	—

* Без катализатора. ** Прикапывание щелочи к смеси реагентов. *** Катализатор — триэтиламин. **** Катализатор — пиридин.

Исследовано также алкилирование ацетата калия в ДФКС твердая фаза—жидкость с катализатором бромистым тетрабутиламмонием. К смеси ацетата калия с катализатором в апротонном растворителе прикапывался хлористый бензил. Результаты приведены в табл. 2. Алкилирование ацетата незначительно в растворителях, не растворяющих его—хлороформе, диоксане, бензоле, ацетонитриле. Переход к ДМФА и

ДМСО резко увеличивает выход продукта реакции, однако при этом влияние катализатора невелико. Так, в ДМФА при 25° после 2 ч выход бензилацетата с катализатором 86%, без катализатора 81% (ГЖХ).

Таблица 2

Синтез бензилацетата в апротонных растворителях в присутствии порошкообразного едкого кали. Соотношение реагентов уксусная кислота : хлористый бензил : едкое кали, 1 : 1 : 1

Растворитель	Т, °С	Время, ч	Выход бензилацетата, %	
			по перегонке	по ГЖХ
ДМСО	30	2	92	97
ДМФА	25	2	74	81
ДМФА*	25	2	75	86
Диоксан	60	6	—	5
Диоксан*	60	6	20	27
Бензол (хлороформ, ацетонитрил)	60	6	—	следы

* Катализатор — бромистый тетрабутиламмоний.

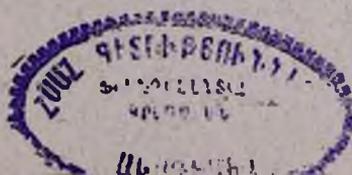
Изучено также алкилирование уксусной кислоты аллилгалогенидами. Результаты приведены в табл. 3, из которой видно, что более высокие выходы обеспечиваются при алкилировании йодистым аллилом, при котором имеет место также незначительный гидролиз йодистого аллила в аллиловый спирт.

Таблица 3

Синтез аллилацетатов в двухфазной каталитической системе. Катализатор 10 мол. % катамина АБ, 30% водный раствор КОН, время 2 ч. Соотношение реагентов уксусная кислота : аллилгалогенид : едкое кали, 1 : 1 : 1

Аллилгалогенид	Т, °С	Выход, %	
		аллилацетат	спирт
Хлористый аллил	35	27,0	—
Бромистый аллил	35	45,0	—
"	75	72,0	—
"	100	95,0	—
"	100	36,0*	—
Йодистый аллил	35	44,0	—
"	75	88,0	1,8
"	75	68,0*	—
Бромистый аллил	50	98,0**	—

* Без катализатора. ** В ДМСО с порошкообразным едким кали без катамина АБ.



Экспериментальная часть

Опыты проводили при молярном соотношении уксусная кислота: алкилгалогенид: щелочь: катализатор, 1:1:1:0,1 и 1:1:2:0,1. Смесь кислоты, щелочи и катализатора интенсивно перемешивали на кипящей водяной бане или при указанных в таблицах температурах, галогенид прикапывали в течение 20 мин (по возможности равномерно). Нагревание продолжали до определенного времени (указано в табл.), реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили над сульфатом магния, эфир отгоняли, а остаток перегоняли (табл. 1, 3).

При проведении реакции в ДФКС твердая фаза—жидкость реакционную смесь промывали водой, экстрагировали эфиром (табл. 2).

Бензилацетат, т. кип. 201—203°/680 мм, n_D^{20} 1,0563 [9], аллилацетат, т. кип. 96—97°/680 мм, d_4^{20} 0,9138 [9].

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳՆԵՐ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XX. ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Ն. ԲՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐԵՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Իրականացված է քաղախաթթվի բարդ եթերների սինթեզը երկֆազ կատալիտիկ սխեմանում: Ցույց է տրված կատամին ԱՔ-ի բարձր կատալիտիկ ակտիվությունը վերը նշված սխեմանում: Քաղախաթթվի ալկիլումը հարմար է իրականացնել նաև ապրոտոն լուծիչներում՝ փոշի կծու կալիումի ներկայությամբ: Վերջին դեպքում կատալիզատորի՝ շորրորդային ամոնիումային աղի, ներկայությունն էական չէ:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XX. SYNTHESIS OF ESTERS

G. O. TOROSSIAN, A. Kh. NAZARETIAN and A. T. BABAYAN

The synthesis of acetates in two-phase catalytic systems has been realized outlining the high catalytic activity of quaternary ammonium salts in the above mentioned system. The alkylation of acetic acid may be conveniently performed also in aprotic solvents, such as powder potassium hydroxide. The presence of quaternary ammonium salts is not essential in this case.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
2. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 18, 1628 (1982).
3. В. В. Довлатян, Авт. свид. СССР №126689 (1959), Бюлл. изобр. № 5 (1960).
4. R. H. Mills, M. W. Farrar, O. J. Weinkauff, Chem. and Ind., 1962, 2144.
5. H. E. Hennis, L. R. Thompson, J. P. Long, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 7, 96 (1968).
6. G. Lhomoet, M. G. Richaud, P. Maitt, C. r., C290, 445 (1980).
7. W. Szega, Synthesis, 1980, 402.
8. A. Astrid, B. Haka, V. Iorgen, J. Chromat., 196, 225 (1980).
9. Словарь орг. спед., ИЛ М., 1960.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙCLXXXIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 4-МЕТИЛ-4-ПЕНТЕН-2-ИНИЛЬНУЮ
ГРУППУ СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

С. Т. КОЧАРЯН, Л. Х. ГАМБУРЯН, Л. П. КАРАПЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1983

Соли триалкил(4-метил-4-пентен-2-инил)аммония с концентрированным водным раствором диметиламина при 40—45° образуют продукты 1,4-присоединения, выделенные из реакционной среды в виде их йодметилатов. В процессе реакции часть исходных солей претерпевает прототропную изомеризацию в алленовые изомеры. Соль II с пиперидином и диметиламином при 105—115° образует еинновые амины с терминальной тройной связью.

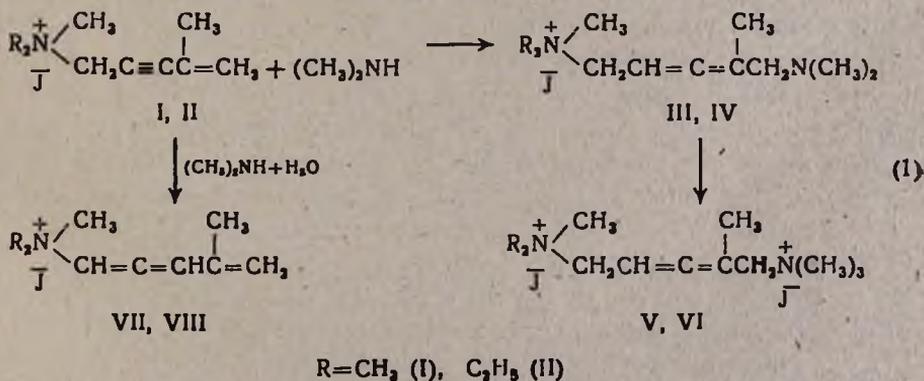
Амин X вовлечен в реакции Манниха и Фаворского.

Табл. 1, библиограф. ссылки 2.

Аммониевые соли, содержащие 4-пентен-2-инильную группу, с водными растворами вторичных аминов в обычных условиях с саморазогреванием образуют продукты присоединения с высокими выходами [1]. Представляло интерес изучение влияния метильного заместителя в положении 4 4-пентен-2-инильной группы на ход реакции. Исходными веществами служили йодиды триметил- и диэтилметил(4-метил-4-пентен-2-инил)аммония (I, II).

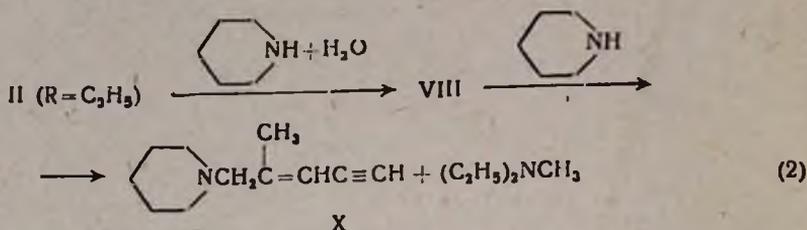
Показано, что в отличие от солей с незамещенной 4-пентен-2-инильной группой [1] взаимодействие солей I и II с 40% водным раствором диметиламина идет очень медленно и в результате 60-часового нагревания при 40—45° выходы ожидаемых продуктов 1,4-присоединения III и IV, идентифицированных в виде йодметилатов V и VI, составляют всего 22—27%.

Кроме продуктов 1,4-присоединения, из реакционной среды выделены также продукты прототропной изомеризации исходных солей.



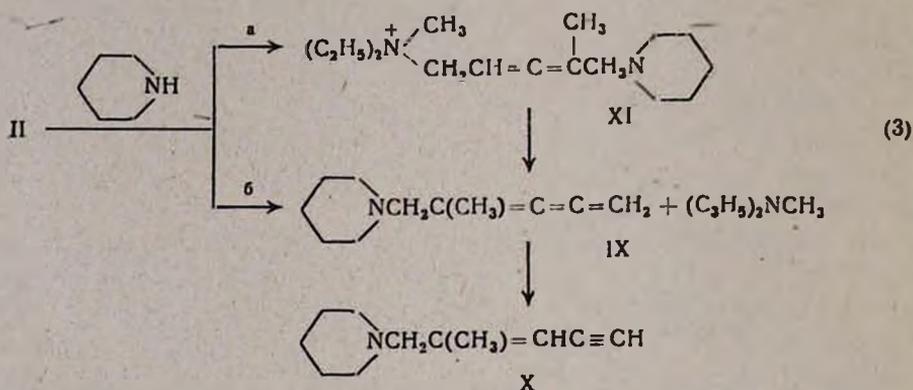
При взаимодействии солей I и II с диметиламином образуется также смола.

Опыты показали, что при переходе от диметиламина к пиперидину реакция намного замедляется. Поэтому взаимодействие соли II с водным раствором пиперидина изучено при более высокой температуре (100—105°), при этом был получен ениновый амин X с концевой ацетиленовой связью, образование которого можно представить по схеме 2:



Согласно приведенной схеме, соль II подвергается прототропной изомеризации, образующийся при этом алленовый изомер VIII реагирует далее с пиперидином по S_N2' механизму, превращаясь в амин X.

Не исключается образование амина X и через промежуточный кумуленовый амин IX.



По пути *a* кумуленовый амин образуется за счет присоединения пиперидина к соли II с последующим расщеплением промежуточной аминоаммониевой соли XI, согласно же пути *б*—за счет нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра. Далее кумуленовый амин IX в условиях реакции изомеризуется в X.

Строение соединения X подтверждено данными ИК и ПМР спектров, а чистота проверена ГЖХ. В ИК спектре имеются поглощения концевой ацетиленовой связи (2110 см^{-1}) и сопряженной двойной связи (1635 см^{-1}). В спектре ПМР сигнал от протона у конечного углеродного атома ацетиленовой связи проявляется в виде дублета с центром хим. сдвига $2,98 \text{ м. д.}$ ($I \approx 2 \text{ Гц}$).

Амин X с раствором Илосвая дает осадок желтого цвета, что характерно винилацетиленовым соединениям [2].

С целью изучения влияния природы растворителя на выход енинового амина взаимодействие соли II с пиперидином проводилось также

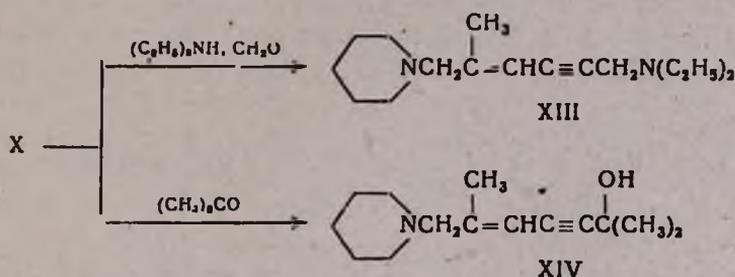
в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА). Данные приведены в таблице, из которой видно, что наилучший выход X получается в ДМСО (45%). Замена пиперидина на диметиламин (ДМА) в ДМСО приводит к понижению выхода ожидаемого диметил(2-пентен-4-инил)амин (XII). Кроме того, амин XII содержит около 10% неидентифицированных соединений. По ГЖХ, выход XII составляет 27% (табл.). Повторной перегонкой из смеси удалось выделить XII с 95% чистотой (ГЖХ).

Таблица

Результаты взаимодействия соли I со вторичными аминами

Вторичный амин	Растворитель	Продолжительность, ч	Температура, °С	Продукт реакции	Выход, %
Пиперидин	Вода	1,5	100—105	X	30
	ДМФА	1	110—115	X	36
	ДМСО	1	110—115	X	45
Диметиламин	ДМСО	1	110—115	XII	27

На примере амина X изучены некоторые свойства полученных ениновых аминов, в частности, он вовлечен в реакции Манниха и Фаворского.



Выходы ожидаемых ениновых диамина XIII и аминоспирта XIV составляют 50 и 45%, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах «UR-10» и «UR-20», спектры ПМР—в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС. ГЖХ анализ соединений проводился на приборе ЛХМ-8МД, колонка— силиконовый эластомер Е-301, 5% на хроматоне N-AW (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Взаимодействие триметил(4-метил-4-пентен-2-инил)аммониййодид (I) с 40% водным раствором диметилэмина. Смесь 3 г (0,0111 моля) соли I и 8 мл 40% водного раствора ДМА нагревали при 40—45° 60 ч, после чего воду отогнали досуха и к остатку добавили абс. спирт. Нерастворенную часть отфильтровали. Получено 1,3 г (43%) триметил(4-метил-1,2,4-

пентаэриенил)аммониййодида (VII) с т. пл. 220°. Найдено %: N 5,60; \bar{J} 47,44. $C_9H_{16}NJ$. Вычислено %: N 5,28; \bar{J} 47,92. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1975 (аллен).

К фильтрату добавляли 2 г метилйодида и через час выпавший осадок фильтровали. Получено 1,4 г (27%) 1,5-бис-триметиламмоний-2-метил-2,3-пентадиендийодида (V), т. пл. 166—167°. Найдено %: N 6,45; \bar{J} 56,88. $C_{12}H_{25}N_2J_2$. Вычислено %: N 6,20; \bar{J} 56,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (аллен).

Взаимодействие диэтилметил(4-метил-4-пентен-2-инил)аммониййодида (II) с 40% водным раствором диметиламина. Аналогично предыдущему опыту из 4 г (0,0136 моля) соли II и 8 мл 40% водного раствора ДМА получено: 1) 0,85 г (21,4%) диэтилметил(4-метил-1,2,4-пентаэриенил)аммониййодида (VIII) с т. пл. 275°. Найдено %: N 5,22; \bar{J} 43,58. $C_{12}H_{20}NJ$. Вычислено %: N 5,24; \bar{J} 43,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1980 (аллен); 2) 1,37 г (22%) 1-триметиламмоний-5-диэтилметиламмоний-2-метил-2,3-пентадиендийодида (VI), т. пл. 175—176°. Найдено %: N 5,42; \bar{J} 53,26. $C_{14}H_{30}N_2J_2$. Вычислено %: N 5,83; \bar{J} 52,92. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1975 (аллен).

Взаимодействие соли II с пиперидином. Смесь 15 г (0,05 моля) соли II и 8,5 г (0,1 моля) пиперидина в 5 мл ДМСО нагревали при 110—115° в течение часа, после чего реакционную смесь охладили и добавили воду и эфир. Верхний слой отделили, нижний еще раз экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушивали над сульфатом магния. Перегонкой получено 3,7 г (45,4%) *N*-(2-метил-2-пентен-4-инил)пиперидина (X), т. кип. 74—75°/5 мм, n_D^{20} 1,4962. Найдено %: C 80,45; H 10,78; N 8,72. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: C 80,98; H 10,43; N 8,59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 870, 1635, 2110, 3320. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,3—1,8 м (6H, β, γ -CH₂), 1,90 с (3H, CH₃C=), 2,1—2,5 м (4H, α -CH₂), 2,84 с (2H, NCH₂), 2,98 д (1H, HC=, $J \approx 2$ Гц), 5,45 м (1H, CH=). С раствором Илосвая соединение X дает желтый осадок.

Опыт в ДМФА проведен аналогично, а в воде—с той лишь разницей, что реакционная смесь нагревалась 1,5 ч при 100—105°.

Взаимодействие соли II с диметиламином при 105—110°. Смесь 12 г (0,0408 моля) соли II и 4 г (0,088 моля) ДМА в 6 мл ДМСО нагревали в запаянной ампуле при 105—110° в течение часа. Дальнейшая обработка аналогична предыдущей. Получено 1,53 г смеси веществ, в которой, по данным ГЖХ, содержится 90% *N,N*-диметил(2-метил-2-пентен-4-инил)амин (XII). Из 1,53 г полученной смеси повторной перегонкой выделили 1 г (19%) амина XII с 95% чистотой, т. кип. 57—60°/21 мм, n_D^{20} 1,4750. Найдено %: C 77,72; H 10,41; N 11,08. $C_8H_{13}N$. Вычислено %: C 78,05; H 10,57; N 11,38. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 870, 1635, 2110, 3215.

N-(2-Метил-6-диэтиламино-2-гексен-4-инил)пиперидин (XIII). Смесь 2 г (0,0122 моля) *N*-(2-метил-2-пентен-4-инил)пиперидина (X), 1,3 г (0,0178 моля) ДМА, 0,5 г параформа, 8 мл диоксана и несколько кристаллов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ нагревали в стеклянной ампуле 30 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения смесь подкислили до кислой реакции,

затем растворитель отогнали в вакууме водоструйного насоса. Остаток подщелачивали и дважды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки высушивали над сульфатом магния. Перегонкой получено 1,1 г исходного амина X с т. кип. 75—78°/6 мм, n_D^{20} 1,4969 (идентифицирован по ГЖХ с заведомым образцом) и 1,5 г (50%) амина XIII, т. кип. 134—136°/3 мм, n_D^{20} 1,5038. Найдено %: С 77,74; Н 11,5; N 10,88. $C_{13}H_{23}N_2$. Вычислено %: С 77,42; Н 11,29; N 11,29. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 870, 1635, 2215. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,98 т (6H, CH_3CH_2), 1,3—1,7 м (6H, $\beta, \gamma-CH_2$), 1,80 с (3H, $CH_3C=$), 2,0—2,3 м (4H, $\alpha-CH_2$), 2,45 к (4H, CH_2CH_2), 2,78 с (2H, $N-CH_2C=$), 3,44 д (2H, $NCH_2C\equiv$, $J=2$ Гц), 5,39 м (1H, $CH=$).

N-(2,6-Диметил-6-окси-2-гептен-4-инил)пиперидин (XIV). Смесь 4 г (0,0245 моля) *N*-(2-метил-2-пентен-4-инил)пиперидина (X), 3 г (0,049 моля) ацетона, 1,3 г (0,024 моля) КОН оставили при комнатной температуре 20 ч. Затем к смеси добавили воду и эфир. Верхний слой отделили, нижний экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушивали над сульфатом магния. Перегонкой получено 1,7 г исходного амина X с т. кип. 70—73°/4 мм, n_D^{20} 1,4967 (идентифицирован по ГЖХ с заведомым образцом) и 2,43 г (45%) аминоспирта XIV; т. кип. 136—140°/3 мм, n_D^{20} 1,5098. Найдено %: С 76,44; Н 10,21; N 6,50. $C_{14}H_{23}NO$. Вычислено %: С 76,02; Н 10,41; N 6,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 870, 1640, 2225, 3300—3460. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,43 с [6H, $C(CH_3)_2$], 1,3—1,7 м (6H, $\beta, \gamma-CH_2$), 1,83 с (3H, $CH_3C=$), 2,1—2,4 м (4H, $\alpha-CH_2$), 2,76 с (2H, NCH_2), 3,67 с (1H, OH), 5,35 м (1H, $CH=$).

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CLXXIII.4-ՄԵԹԻԼ-4-ՊԵՆՏԵՆ-2-ԻՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱՄՐՈՐԵՅԱՆ, Լ. Պ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Ե Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

4-Մեթիլ-4-պենտեն-2-ինիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I, II) 40—45°-ում երկրորդային ամինների խիտ ջրային լուծույթների հետ փոխազդելիս առաջացնում են 1,4-միացման արգասիքներ (III, IV): Ռեակցիայի ընթացքում ելային աղերի մի մասը ենթարկվում է պրոտոտրոպ իզոմերման, առաջացնելով համապատասխան ալենային իզոմերներ (VII, VIII), II աղը պիպերիդինի և դիմեթիլամինի հետ 105—115° տաքացնելիս ենթարկվում է նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխմամբ, առաջացնելով ծայրային ացետիլենային կապով ենինային ամիններ (X, XII): X ամինի հետ իրականացված են Մանիխի և Ֆավորսկու ռեակցիաները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXIII. THE INTERACTION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING A 4-METHYL-4-PENTEN-2-YNYL GROUP WITH SECONDARY AMINES

S. T. KOCHARIAN, L. Kh. GAMBOURIAN, L. P. KARAPETIAN
and A. T. BABAYAN

The interaction of ammonium salts I and II containing 4-methyl-4-penten-2-ynyl groups with dimethylamine at 40—45° leads to the formation of 1,4-addition products III and IV. During the reaction part of the initial salts undergoes a prototropic isomerization with the formation of allenic isomers VII and VIII. The salt II when heated with piperidine and dimethylamine at 105—115° formed enynic amines X and XII with terminal acetylenic bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, А. Т. Бабаян, *ЖОрХ*, 9, 678 (1973).
2. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варганян, И. Я. Зурабов, *ЖОХ*, 25, 1610 (1955).

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 24—28 (1984 г.)

УДК 547.811

ОБЩИЙ РЕГИОСПЕЦИФИЧНЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН, О. В. АВАКЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

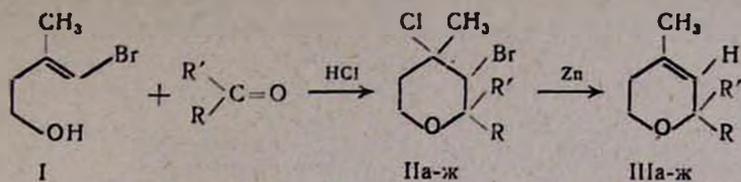
Поступило 26 VII 1982

Разработан региоспецифичный способ получения замещенных 5,6-дигидро-2Н-пиранов дегалогенированием 3-бром-4-хлорпроизводных.

Табл. 4, библиографические ссылки 7.

В литературе описан ряд общих и частных методов синтеза дигидропиранов [1—6]. Однако эти методы всегда приводят к смеси 3,6- и 5,6-дигидропиранов и по сути дела в литературе до сих пор нет общего региоспецифичного метода синтеза 3,6 либо 5,6-дигидропиранов.

В связи со сказанными интересными представляются данные настоящего сообщения, полученные в ходе изучения химии аллилкарбинолов. Было замечено, что 1-бром-2-метил-1-бутен-4-ол (I) гладко хлоралкилируется альдегидами и кетонами с образованием хлорбромидов II а-ж, дегалогенирующихся цинковой пылью в 2-моно- и 2,2-дизамещенные 4-метил-5,6-дигидропираны III а-ж. Следует отметить, что III а-ж можно получить с хорошими выходами и при кипячении II а-ж с натрием в бензоле.



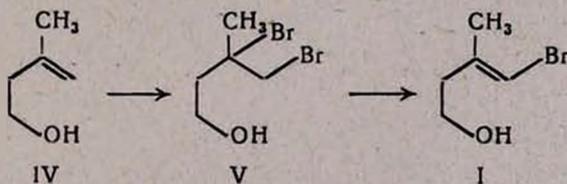
II, III. R, R': а. H, *изо*-C₃H₇; б. H, *изо*-C₄H₉; в. (CH₂)₅; г. H, H;
д. H, C₆H₅; е. CH₃, *изо*-C₄H₉; ж. (CH₂)₄.

Для получения высоких выходов II необходимо пропускание хлористого водорода в течение всего опыта: видимо, промежуточно образующиеся α -хлорэфиры γ -метил- δ -бромаллилкарбинола циклизуются в II медленнее, чем α -хлорэфиры δ -алкильных производных аллилкарбинолов [2].

Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных II и III приведены в табл. 1 и 2, а данные спектров ПМР этих соединений—в табл. 3 и 4.

Следует отметить, что спектры ПМР II, полученные на спектрометре с частотой 60 МГц, достаточно сложны и представляют собой наложение сигналов от различных диастереомерных форм. Спектры ПМР III более просты. В области $\delta=5,2-5,5$ м. д. (III а-ж) проявляется сигнал от атома водорода при двойной связи, имеющий вид секстета с КССВ 1,4 Гц, вызванный взаимодействием этого атома водорода с протонами метильной и метиленовой групп.

Синтез I осуществлен бромированием доступного γ -металлилкарбинола IV [7] и последующим дегидробромированием получающегося дибромиды V. Выяснилось, что хлорирование IV приводит к смеси продуктов, а дегидробромирование V удается легко осуществить лишь при применении катализатора фазового переноса—триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБА) в избытке диэтиламина.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» при 60 МГц в растворе CCl₄ (внутренний стандарт ТМС). Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определили ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на 2 и 3 м колонках с 15% ПЭГ-20М и 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS; скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура 100—200°.

Синтез 3-бром-4-метил-4-хлор-2R-(2,2-R,R')-тетрагидропиранов (IIa-ж). Смесь 16,5 г I, 0,1 моля карбонильного соединения, 25 мл хлороформа охлаждают до -5—0° и медленно пропускают ток хлористого водорода в течение 12 ч. Реакционную массу нейтрализуют 10% ра-

створом поташа, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегонкой в вакууме выделяют II а-ж (табл. 1 и 3).

Таблица 1

3-Бром-4-метил-4-хлор-2R-(2,2-R,R')-тетрагидропираны IIа-ж

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
					найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
а	89	68—69/2	1,5000	1,3428	42,56	42,27	6,18	6,26
б	82	88—93/2,5	1,4970	1,2985	44,57	44,53	7,37	6,68
в	70	106—107/2	—	—	48,87	48,89	6,41	6,39
г	71	85—90/11	1,5130	1,5148	33,73	33,72	5,40	4,68
д	71	134—136/2	1,5720	1,4245	50,35	49,74	5,16	4,83
е	49	91/2	1,5010	1,3005	46,99	46,56	7,43	7,05
ж	75	104/2	1,5316	1,4445	45,29	44,86	5,68	5,98

Таблица 2

4-Метил-2R-(2,2-R,R')-5,6-дигидро-2H-пираны IIIа-ж

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
					найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
а	66	158—160	1,4504	0,8983	77,50	77,14	11,40	11,43
б	54	68—70/12	1,4498	0,8733	77,92	77,93	11,12	11,69
в	79	93—94/13	1,4871	0,9719	79,32	79,52	10,64	10,84
г*	53	118	1,4506	0,9136				
д	64	85/2	1,5413	1,1386	82,58	82,76	8,30	8,05
е	56	70/12	1,4513	0,8894	78,20	78,57	11,60	11,90
ж	52	79/12	1,4835	0,9750	78,62	78,94	10,27	10,53

* Идентичен с известным [7].

4-Метил-2R-(2,2-R,R')-5,6-дигидро-2H-пираны (III а-ж.) а. Смесь 0,1 моля II, 0,25 г-ат цинковой пыли, 30 мл этанола при перемешивании нагревают при 70—80° 20 ч. Реакционную массу декантируют, остаток промывают 2 раза эфиром, объединяют с органическим слоем и отгоняют растворители (сначала эфир, затем 20—25 мл этанола). Остаток обрабатывают насыщенным раствором соды до нейтральной реакции, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегонкой выделяют III а-ж (табл. 2 и 4). ИК спектр, cm^{-1} : 1668—1680 (C=C).

б. Смесь 0,1 моля IIа, 0,3 г-ат натрия, 30 мл бензола перемешивают 8 ч при 70—80°, затем декантируют, промывают водой, высушивают над $MgSO_4$ и перегоняют, выход IIIа 52,3%.

1,2-Дибром-2-метилбутан-4-ол (V). В колбу, охлаждаемую до 0° помещают 8,6 г (0,1 моля) металилкарбинола IV в 30 мл CCl₄ и при перемешивании прикапывают 4,8 мл (0,1 моля) брома. После исчезновения окраски в вакууме отгоняют CCl₄ и остаток разгоняют. Выделено 20,9 г (85%) 1,2-дибром-2-метилбутан-4-ола с т. кип. 102—110°/4 мм, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 1,8307. Найдено %: С 24,23; Н 4,35; Вг 64,76. C₅H₁₀Br₂O. Вычислено %: С 24,39; Н 4,06; Вг 65,04. ИК спектр, см⁻¹: 3360—3400 (ОН).

Таблица 3

Спектры ПМР соединений III-ж

Соединение	δ , м. д.				
	CH ₃	CHBr	CH ₂	OCH ₂	R и R'
а	1,79 с	4,07	2,0—2,5	3,2—4,1	3,25, 0,87 и 0,99 (CH ₃),
б	1,78 с	3,97	2,1—2,5	3,5—4,0	3,35, 1,2—2,2 (CH и CH ₂) 0,8—1,0 (CH ₃)
в	1,82 с	4,08 с	2,1—2,5	3,5—3,8	1,2—2,0
г	1,78 с	4,23	1,8—2,5	3,5—3,9	—
д	1,78 с	4,24	2,2—2,5	3,5—4,0	4,24 7,26
е	1,84 1,86	4,18 4,26	2,2—2,5	3,5—3,8	1,37 1,4—2,0 (CH и 1,33 CH ₂) 0,95 (CH ₃)
ж	1,75 с	4,37 с	2,1—2,3	3,5—3,7	1,5—2,0

Таблица 4

Спектры ПМР соединений III-ж

Соединение	δ , м. д.					
	=CH	=CCH ₂	CH ₂	OCH ₂	OC*H	R и R'
а	5,30 ш	1,71 уш	1,3—2,3 м	3,2—4,1 м	—	1,3—2,3 м (CH), 0,86 и 0,88 д (CH ₃) J=1,1 Гц
б	5,26 м	1,67 м	1,5—2,3 м	3,2—4,1 м	—	1,0—1,7 м (CH и CH ₂), 0,90 д (CH ₃), J=6,1 Гц
в	5,22 м	1,61 уш	1,83 м	3,62 т	—	1,4—1,8 м
д	5,48 м J=1,5 Гц	1,70 м	1,5—2,3 м	3,4—4,1 м	4,97 м J=2,0 Гц	7,26 (C ₆ H ₅)
е	5,20 м	1,65 уш	1,6—2,1 м	3,65 дд J=4,5 Гц J=6,0 Гц	—	1,09 с (C*CH ₃), 1,35 (CH ₂), J=5,6 Гц 1,6—2,1 м (CH) 0,88 д (CH ₃), J=6,0 Гц
ж	5,24 ш	1,68 м	1,90 м	3,64 т	—	1,4—1,8

* Асимметрический центр.

1-Бром-2-метил-1-бутен-4-ол (I). В колбу помещают 16,8 г (0,3 моля) едкого кали, 0,5 г ТЭБА, 40 мл диэтиламина, нагревают до 40—45° и медленно прикапывают 24,6 г (0,1 моля) 1,2-дибром-2-метилбутан-4-ола. Перемешивание продолжают 10 ч, реакционную массу декантируют, остаток промывают 2 раза эфиром, объединяют органический слой с эфирными вытяжками, отгоняют, эфир и перегоняют в вакууме. Выделено 10,7 г (65%) I с т. кип. 94—95°/12,5 мм, n_D^{20} 1,5046, d_4^{20} 1,4177. Найдено %: С 36,56; Н 5,95; Вг 48,23. C_5H_8BrO . Вычислено %: С 36,36; Н 5,45; Вг 48,48. ИК спектр, cm^{-1} : 3360—3400 (ОН), 3070 (=CHBr), 1628 (C=C). Спектр ПМР, м. д.: 6,02 секст. (1H, $J=1,5$ Гц, =CH), 3,75 ш (1H, ОН), 1,82 д (3H, $J=1,5$ Гц, CH_3), 2,32 уш. т. (2H, $J=7,0$ Гц, CH_2), 3,65 уш. т (2H, $J=7,0$ Гц, CH_2O).

2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4-ՄԵԹԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈ-2H-ՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՌԵԳԻՈՑՈՒՐԱՀԱՏՈՒԿ ԵՂԱՆԱԿ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Մշակված է տեղակալված 5,6-դիհիդրո-2 H-պիրանների ստացման ռեգիո-լուրահատուկ մեթոդ 3-բրոմ-4-քլորածանցյալների դեհալոգենացումով:

A GENERAL REGIOSPECIFIC SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-2H-PYRANS

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN, O. V. AVAKIAN and G. A. PANOSSIAN

A regiospecific synthesis of 2-substituted 3-methyl-5,6-dihydro-2H-pyrans has been worked out by the dehalogenation of 3-bromo-4-chloro-derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Houben-Weyl*, Bd., VI/4, стр. 90.
2. А. А. Геворкян, Докт. дисс., Ереван, 1978.
3. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 278 (1976).
4. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 29, 888 (1976).
5. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
6. Технология органических веществ, под ред. Д. Л. Рахманкулова и др., М., 1979, т. 5.
7. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1969.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXIV. БРОМИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОМПЛЕКСАМИ 1,4-бис-ТРИАЛКИЛАММОНИЙ-2- БУТЕНДИГАЛОГЕНИДОВ С БРОМОМ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, Т. А. СААКЯН,
Н. П. ЧУРКИНА и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1983

Показана возможность бромирования непредельных углеводородов, спиртов, эфиров комплексами 1,4-бис-триалкиламмоний-2-бутендигалогенидов с бромом. Показана также возможность непрерывного бромирования в присутствии 1,4-бис-аммониевых солей.

Табл. 1, библиографических ссылок 23.

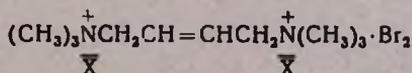
Присоединение брома по двойной связи обычно осуществляется в инертных к бромю растворителях (CHCl_3 , CCl_4) при температурах от 0 до -40° [1—3].

Бромирование непредельных эфиров, спиртов и других функционально замещенных олефинов во избежание побочных реакций желательнее проводить в особенно мягких условиях [4]. При этом используются комплексы брома, такие как пербромид пиридинийбромид [5], бромиды тетраметиламмонийбромид [6], диоксандибромид [7] и др. Этими же комплексами осуществляется замещение водорода бромом в соединениях, содержащих активный атом водорода [8].

Недавно Становник с сотр. [9] предложил в качестве бромирующих агентов комплексы брома с 3-бромимидазо[1,2-*b*]пиридазином и 3-бром-6-хлоримидазо[1,2-*b*]пиридазином.

Нами было показано [10, 11], что при взаимодействии брома с 1,4-бис-аммониевыми солями, содержащими 2,3-непредельную общую группу, образуются молекулярные комплексы. Учитывая легкость получения этих комплексов, их высокую устойчивость и сравнительную доступность исходных аммониевых солей, мы сочли целесообразным исследовать бромирование различных органических соединений этими комплексами.

Настоящая работа посвящена бромированию непредельных соединений комплексами 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигалогенид-бром (1/1) (A_1) и -2-бутендихлорид-бром (1/1) — (A_2).



X = Br (A_1); Cl (A_2)

Вышеуказанные комплексы оказались удобными бромирующими агентами. Нами осуществлено бромирование непредельных углеводородов,

спиртов, эфиров и т. д., протекающее в мягких условиях (20—50°). Выходы бромидов высокие, данные приведены в таблице. Регенерируемую в результате бромирования исходную аммониевую соль можно выделить в чистом виде или же, не выделяя ее, проводить реакцию непрерывного бромирования, вводя в реакционную колбу поочередно эквимолярные количества брома и бромлируемого олефина. Аммониевая соль служит своеобразным переносчиком брома, смягчая условия реакции. Изучение бромирования на примере аллилового спирта показало, что вместо хлороформа в качестве растворителя можно использовать воду или проводить реакцию в избытке бромлируемого спирта.

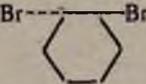
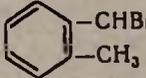
Экспериментальная часть

Чистота большинства полученных бромидов проверялась с помощью ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8мд (колонка—15% «Carbowax 20М» на хроматоне N-AW-HMDS, газ-носитель—He, V=60—80 мл/мин, l=2 м, d=3 мм).

Общее описание бромирования непредельных соединений комплексами A₁ и A₂. В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником, помещалось 0,05—0,1 моля комплекса A₁ или A₂ в 50 мл хлороформа. При комнатной температуре и при перемешивании в реакционную колбу по каплям прибавлялось эквимолярное комплексу количество бромлируемого соединения. После нагревания при указанных в таблице температурах и времени исходная аммониевая соль комплекса отделялась фильтрованием. Хлороформный фильтрат сушился хлористым кальцием и после удаления растворителя полученный дибромид перегонялся под вакуумом. Кристаллические дибромиды перекристаллизовывались из абс. спирта или петролейного эфира. Изменения в реакционных условиях (растворитель, порядок введения реагентов) приведены в таблице.

Непрерывное бромирование стирола и аллилового спирта комплексами A₁ и бромом. В аналогичных предыдущим условиях к 0,01 моля комплекса A₁ в 50 мл хлороформа добавлялось 0,01 моля стирола (аллилового спирта). После 2-часового перемешивания к реакционной смеси добавлялось поочередно порциями (10×0,01 моля) стирола (аллилового спирта) и брома в течение 1 ч. После этого к реакционной смеси добавлялось 10 мл воды, отделялся хлороформный слой и сушился хлористым кальцием. Получено 28 г (96,5%) α,β-дибромэтилбензола с т. пл. 72° [18] или 22,7 г (94,6%) 2,3-дибромпропан-1-ола с т. кип. 86°/6 мм. n_D²⁰ 1,5570 [23].

Бромирование непредельных соединений в хлороформе комплексом 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромид-бром (1/1) (A₁)

Исходное соединение	Комплекс	Продолжительность, ч	Температура, °C	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C/н.в. (т. пл., °C)	n _D ²⁰	Литература
CH ₂ =CHC(CH ₃)=CH ₂	A ₁	2	40	BrCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ Br	98	73-75/3	1,5635	[12]
CH ₂ =CHCCl=CH ₂	A ₁ (A ₂)*	2	40-45	BrCH ₂ CH=CClCH ₂ Br	97,1 (90)	97-100/10	—	[13]
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂	A ₁	2	40-45	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHBrCH ₂ Br	84,5	73-75/8	1,5025	[14]
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH ₂	A ₁	2	40-50	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHBrCH ₂ Br	98,1	89-90/7	1,4968	[15]
	A ₁ (A ₂)	5	50 (20-25)		98,4 (93,3)	93-95/9	1,5484	[16]
 -CH=CH ₂	A ₁	2	20-25**	C ₆ H ₅ CHBrCH ₂ Br	91,4	139-141/15 (70-71)	—	[17]
 -CH=CH ₂ -CH ₃	A ₁ (A ₂)	2	40-45** (20-25)**	 -CHBrCH ₂ Br -CH ₃	85 (96)	114-115/15	—	[18]
CH ₂ =CHCOCH ₃	A ₁	7	50	BrCH ₂ CHBrCOOCH ₃	85,3	62-62,5/7	1,5120	[19]
CH ₂ =CHOC ₄ H ₉ ^{1*}	A ₁	2	40-45**	BrCH ₂ CHBrOC ₄ H ₉	86,1	88-90/8	1,4900	[20]
CH ₃ COOCH=CH ₂ ^{***}	A ₁	4	20-25	CH ₃ COOCHBrCH ₂ Br	88,8	60-61/5	1,5028	[21]
CH ₃ COOCH=CH ₂	A ₁	2	40-45**	CH ₃ COOCHBrCH ₂ Br	98,5	60-61/5	1,5030	[21]
CH ₂ =CHCH ₂ Br	A ₁	1	40-45**	BrCH ₂ CHBrCH ₂ Br	99,5	82,5/7	1,5850	[22]
CH ₂ =CHCH ₂ OH	A ₁ (A ₂)	0,3	20-25	BrCH ₂ CHBrCH ₂ OH	99 (99,5)	86,5/5	1,5567	[23]
CH ₂ =CHCH ₂ OH ^{2*}	A ₁	0,25	40-45**	BrCH ₂ CHBrCH ₂ OH	91,8	86-87/5	1,5567	[23]
CH ₂ =CHCH ₂ OH ^{3*}	A ₁	0,25	20-25	BrCH ₂ CHBrCH ₂ OH	91	86/5	1,5570	[23]

* Бромирование проводилось комплексом 2-бутендибромид-бром (1/1) (A₁).** Реакция протекает с саморазогреванием. Растворитель: ^{1*} CCl₄; ^{2*} H₂O, ^{3*} избыток исходного спирта.*** К смеси винилацетата и хлороформа добавляется комплекс A₁.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXIV. ԶԼԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ 1,4-բիս-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-2
ՐՈՒՏՆԵՒԻՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՆԵՐՈՎ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Ղ. ԽԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ն. Պ. ԶՈՒՐԿԻՆԱ և
Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված չհագեցած ածխաջրածիներին, ալկոհոլներին, էթերների բրոմացման հնարավորությունը 1,4-բիս-տրիակիլամոնիում-2-բուտենդիալիզա-լոգենիդների և բրոմի կոմպլեքսներով:

Ցույց է տրված նաև շորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ օանընդհատ» բրոմացման հնարավորությունը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXIV. BROMINATION OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH
COMPLEXES FORMED BETWEEN BROMINE AND 1,4-bis-TRIALKYL-
AMMONIUM-2-BUTENEDIHALIDES

A. Kh. GYULNAZARIAN, N. G. KHACHATRIAN, T. A. SAAKIAN,
N. P. CHOURKINA and A. T. BABAYAN

The possibility of the bromination of unsaturated hydrocarbons, alcohols and ethers with complexes formed between bromine and 1,4-bis-trialkylammonium-2-butenedihalides has been established.

The possibility of continuous bromination in the presence of 1,4-bis-ammonium salts has been confirmed as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. W. Barber, J. English, J. Am. Chem. Soc., 73, 747 (1951).
2. J. F. Norris, R. Thomas, B. M. Brown, Ber., 43, 2950 (1910).
3. M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 61, 3432 (1939); L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1949, 243.
4. Вейганд-Хильгетц, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 99.
5. C. L. Arcus, H. E. Strauss, J. Chem. Soc., 1952, 2670; M. J. Frazer, W. Gerrard, J. Chem. Soc., 1955, 3628.
6. L. Farkas, O. Schachter, J. Am. Chem. Soc., 71, 2252 (1949).
7. Л. Физер, М. Фифер, Реагенты для орг. синтез, т. I, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 377.
8. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, Реакции и методы исследований органических соединений, Госхимиздат, М., т. 6, 1957, стр. 3—343.
9. B. Stanovnik, M. Tišiler, J. Dronoušek, Synthesis, № 12, 987 (1981).
10. А. Х. Гюльнзарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
11. А. Х. Гюльнзарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
12. В. Макиевский, ЖРФХО, 30, 885 (1899).
13. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 108 (1943).
14. Словарь орг. соед., т. I, ИЛ, М., 1949, стр. 697.
15. Там же, стр. 695.
16. Там же, стр. 687.
17. Там же, стр. 644, т. III.

18. D. R. Davls, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 84, 2252 (1962).
 19. A. B. Домбровский, ЖОХ, 24, 610 (1954).
 20. M. Levas, Ann. Chim., 7, 697 (1952); C. A., 48, 1243 (1952).
 21. Subaru Aktiyoshi. Kenzo Okuno, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 723 (1952).
 22. Справочник химика, т. 2, Изд. «Химия», Л., 1964, стр. 904.
 23. Там же, стр. 906.

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 33—36 (1984 г.)

УДК 547—811 722.3 724.07.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXXVI. СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ АЦЕТИЛАЦЕТОНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

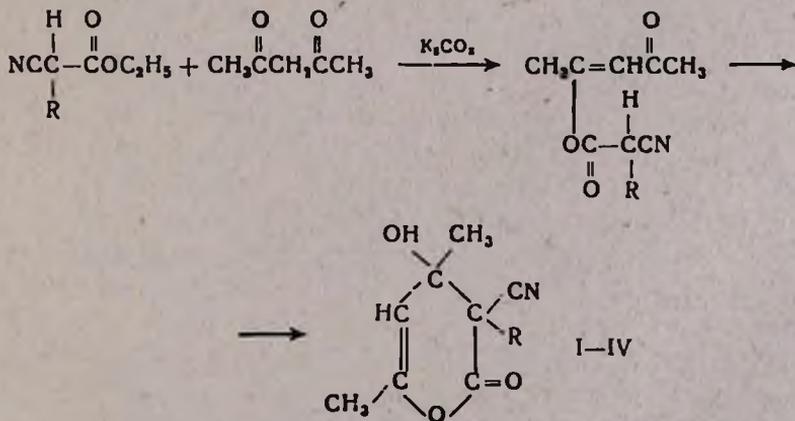
Ереванский государственный университет

Поступило 10 XII 1982

Взаимодействием замещенных циануксусных эфиров с ацетилацетоном синтезируются функционально замещенные δ -лактоны. Изучены некоторые химические превращения полученных лактонов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 1.

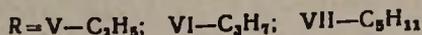
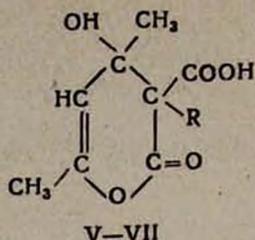
В продолжение исследований в области синтеза насыщенных и ненасыщенных лактонов нами разработан метод синтеза функционально замещенных δ -лактонов взаимодействием алкилзамещенных циануксусных эфиров с ацетилацетоном.



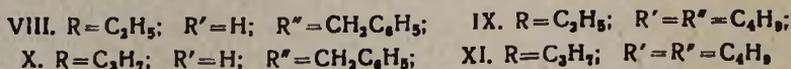
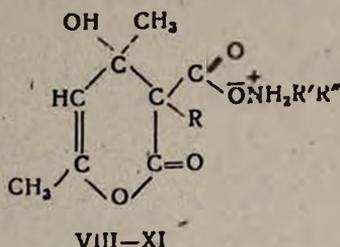
R = I—C₂H₅; II—C₃H₇; III—C₄H₉; IV—C₅H₁₁.

Строение I—IV доказано данными ИК, ПМР спектроскопии и некоторыми химическими превращениями.

Гидролизом I, II, IV в конц. соляной кислоте получены 3-карбокси-3-алкил-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропираны-2 (V—VII).



Кислоты V; VI при комнатной температуре образуют с аминами соответствующие соли VIII—XI с количественными выходами.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИК-20 в виде жидкой пленки и в вазелиновом масле. ГЖ хроматографические анализы выполнены на приборе ЛХМ, детектор по теплопроводности. Колонка стеклянная (3 мм/1 м), наполнитель 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AWHMDS при расходе газа-носителя (He) 40 мл/мин. ПМР спектры сняты на приборе Т-60 фирмы «Varian» США; в качестве стандарта применялся ТМС.

Алкилзамещенные циануксусные эфиры получены по прописи [1]. Получение 3-алкил-3-циан-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиринов-2. Смесь 0,1 моля алкилциануксусного эфира, 0,1 моля ацетилаcetона и 0,1 моля сухого поташа при перемешивании нагревали при 110—130° 9—12 ч. Реакционную смесь подкисляли соляной кислотой (1:1), экстрагировали эфиром и эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме и фракционированием выделяли I—IV (табл. 1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичлен. лакт.), 2240 (CN), 3150—3300 (OH), 1650—1620 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д. (в CCl₄): 1,41 с (3H), 2,26 с (3H), 1,28—1,45 т (3H), 4,4—4,65 кв (2H), 4,8 с (OH) 5,4 ушвр. с (1H).

Кислотный гидролиз 3-алкил-3-циан-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиринов-2. Смесь 5,85 г (0,03 моля) лактона I, II, IV и 35 мл конц. соляной кислоты нагревали на кипящей водяной бане 3—4 ч. После удаления растворителя и избыточного HCl остаток перекристаллизовывали и получали 3-алкил-3-карбокси-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиринов-2 (табл. 2). ИК спектры, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичлен. лакт.),

3150—3300 (ОН), 1620—1650 (C=C), 2400—3200 (COOH). ПМР спектр, δ , м. д. (в CCl₄): 1,40 с (3H), 2,20 с (3H), 1,28—1,45 т (3H), 4,20 с (ОН), 6,30 ушир. с (1H), 4,50—4,70 кв (2H), 1,24 ш. с (COOH).

Таблица 1

Дигидропироны I—IV

Соединение	Т. кип., °C/2 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
			C	H	N	C	H	N	
I	115—117	1,4415	61,83	6,98	6,88	61,54	6,66	7,17	50
II	122—123	1,4469	63,40	6,89	6,34	63,15	7,18	6,69	55
III	126—127	1,4490	64,11	7,38	6,02	64,57	7,62	6,27	49
IV	133—135	1,4485	65,58	8,30	5,66	65,82	8,02	5,91	52

Таблица 2

Дигидропираны V—VII

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
		C	H	C	H	
V	97—98	56,48	6,86	56,08	6,54	67
VI	85—86	57,39	7,38	57,89	7,01	65
VII	72—73	60,69	7,59	60,94	7,81	68

Таблица 3

Аммониевые соли VIII—XI

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
VIII	185—186	63,23	7,45	4,74	63,55	7,16	4,36	89
IX	122—123	62,73	9,34	4,42	62,79	9,01	4,07	91
X	141—143	64,88	7,91	4,37	64,47	7,46	4,18	92
XI	107—109	60,67	10,39	4,22	60,89	10,05	3,91	88

Взаимодействие 3-алкил-3-карбокси-4-гидрокси-4,6-диметилдигидропиранов-2 с аминами. К раствору 0,001 моля V—VII в 15 мл эфира добавляли эквимолярное количество соответствующего амина. Физико-химические константы полученных солей приведены в табл. 3. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1730—1750 (C=O шестичлен. лакт.), 3150—3300 (ОН), 1620—1650 (C=C) и 2400—2800 для группы полос.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXVI. Ն-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱՑԵՏԻԼԱՑԵՏՈՆԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԾԻԱՆՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՈՎ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Ք. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ացետիլացետոնի և ալկիլ տեղակալված ցիանաքացախաթթվի էսթերի փոխազդեցումով ստացված են α -սիան- α -ալկիլ- β -օքսի- β , γ -դիմեթիլդիդրո-4-պիրոններ:

Ուսումնասիրված են ստացված լակտոնների մի քանի փոխարկումները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXXVI. SYNTHESIS OF γ -LACTONES BY THE CONDENSATION OF ACETYLACETONE WITH ALKYL SUBSTITUTED CYANOACETIC ESTERS

ǀ A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN, R. G. NAZARIAN
and G. S. MELIKIAN

α -Cyano, α -alkyl, α -hydroxy and β , γ -dimethylidihydro-4-pyrones have been obtained by the interaction of acetylacetone with alkyl substituted cyanoacetic esters. Some chemical transformations of these lactones have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир». М., 1965, стр. 469.

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 36—39 (1984 г.)

УДК 547.476.2 : 547.36

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ЛАКТОНОВ

LXXXIV. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ 2-ФУНКЦИОНАЛЬНО
ЗАМЕЩЕННЫХ 2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и И. Г. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1982

Осуществлено бромирование 3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида и его 2-этоксикарбонил- и 2-карбоксыпроизводных молекулярным бромом и N-бромсукцинимидом. Предложен вероятный механизм реакции.

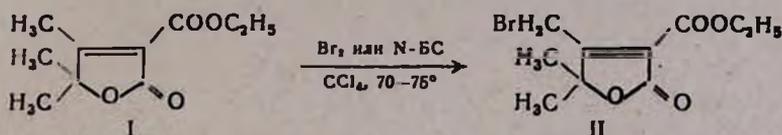
Табл. 1, библиограф. ссылки 2.

Ранее было показано, что 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид взаимодействует с бромом при 25—30° с образованием 2-бромометил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [1]. В продолжение исследований по бро-

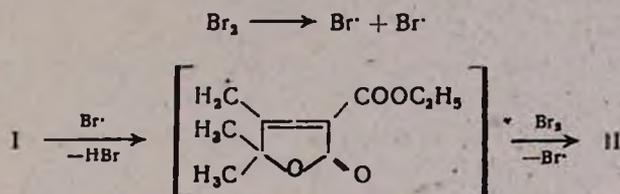
мированию функционально замещенных ненасыщенных γ -лактонов нами изучено взаимодействие 3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида и его 2-этоксикарбонил- и 2-карбоксипроизводных с молекулярным бромом и N-бромсукцинимидом (N-БС).

Показано, что бромирование 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида молекулярным бромом можно осуществить в четыреххлористом углероде лишь при температуре его кипения. В результате с почти количественным выходом получен 2-этоксикарбонил-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид.

Применение в качестве бромирующего агента N-БС привело к образованию того же продукта, что явилось еще одним доказательством его строения.

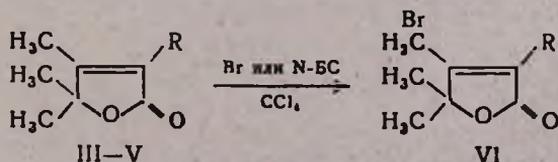


Для реакции N-БС с олефинами в кипящем CCl_4 предложен свободнорадикальный цепной механизм, причем, согласно последним данным [2], переносчиком цепи служат атомы галогена, а не сукцинимидильные радикалы. На основании указанных литературных данных бромирование 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида можно представить протекающим по радикальному механизму с непосредственным аллильным замещением радикалом брома.



В пользу предполагаемого радикального механизма бромирования говорит факт резкого сокращения индукционного периода и времени протекания реакции (почти вдвое) при проведении ее в присутствии радикальных инициаторов—перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азо-бисизомасляной кислоты (ДАК).

Бромирование 2-карбокси-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида как молекулярным бромом, так и N-БС в аналогичных условиях привело к 2-карбокси-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олиду с количественным выходом. Продукт сходного строения получен и из V.



III, IV. R=COOH; V, VI. R=H

Строение полученных соединений доказано данными ИК и ПМР спектроскопии.

Экспериментальная часть

Индивидуальность синтезированных соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol», проявляемых парами йода. ИК спектры снимались в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектры — на приборах «Varian T-60» и «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в дейтерохлороформе с внутренним стандартом ТМС.

Получение 2-этоксикарбонил-3-бромметил-3,4-диметил-2-бутен-4-олида (II). а) *Взаимодействие I с молекулярным бромом.* К раствору 19,8 г (0,1 моля) I в 40 мл абс. CCl_4 приливают 16 г (0,1 моля) брома. Реакционную смесь перемешивают при 70—75° до прекращения выделения бромистого водорода и исчезновения окраски брома (~10 ч). После отгонки растворителя твердый остаток перекристаллизовывают из смеси гексан: хлороформ, 8:1. Получают 27,3 г (98,55%) II с т. пл. 80—81°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 650 (CBr), 1660 (C=C), 1735 (C=O сл. эфир) и 1770 (C=O лакт.). ПМР спектр, δ , м. д.: 4,4 с (2H, CH_2Br), 4,38 к (2H, CH_2CH_3), 1,62 с (6H, 2 CH_3), 1,32 т (3H, CH_3CH_3).

В присутствии каталитических количеств ДАК или ПВ в аналогичных условиях выделение бромистого водорода прекращается в течение 4—5 ч. Выход II 99%.

б) *Взаимодействие I с N-БС.* Раствор 1,98 г (0,01 моля) I в 10 мл CCl_4 , 1,78 г (0,01 моля) N-БС и 0,001 г ДАК нагревают при 70—75° 4 ч до полного выплывания кристаллов сукцинимида на поверхность. Фильтрованием отделяют 0,98 г (99%) кристаллов с т. пл. 123—125°. Из фильтрата отгоняют растворитель. Получают 2,75 г (99%) II с т. пл. 80—81°.

Получение 2-карбокси-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (IV). а) *Взаимодействие III с молекулярным бромом.* Аналогично методу а) из 2,125 г (0,0125 моля) III и 2 г (0,0125 моля) брома в 30 мл абс. CCl_4 получают 2,96 г (95%) IV с т. пл. 68—70° (из CCl_4).

б) *Взаимодействие III с N-БС.* Аналогично методу б) из раствора 1,7 г (0,01 моля) III в 10 мл CCl_4 , 1,78 г (0,1 моля) N-БС и 0,001 г ДАК получают 2,41 г (97%) IV с т. пл. 68—70° (из CCl_4).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 650 (CBr), 1640 (C=C), 1700 (C=O кисл.), 1770 (C=O лакт.). ПМР спектр, δ , м. д.: 12,5 с (H, COOH), 4,4 с (2H, CH_2Br), 1,55 с (6H, 2 CH_3).

Получение 3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (VI). а) *Взаимодействие V с молекулярным бромом.* Аналогично методу а) из 3,94 г (0,025 моля) V и 4 г (0,025 моля) брома в 30 мл абс. CCl_4 получают 2,4 г (94%) VI с т. кип. 66—68°/1,5 мм и т. пл. 44—45° (из гексана).

б) *Взаимодействие V с N-БС.* Аналогично методу б) из раствора 0,76 г (0,005 моля) V в 10 мл CCl_4 , 0,89 г (0,005 моля) N-БС и 0,001 г ДАК получают 1 г (97,56%) VI с т. кип. 66—68°/1,5 мм и т. пл. 44—45° (из гексана).

ИК спектр, ν , см^{-1} : 650 (CBr), 980 (=CH), 1660 (C=C), 1675 (C=O лакт.), 3100 (=CH). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,45 с (2H, CH_2Br), 5,65 с (H, =CH), 1,45 с (6H, 2 CH_3).

Данные элементного анализа полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

2-Функционально замещенные 3-бромметил-4,4-диметил-3-бутен-4-олиды

Соединение	Метод получения	Выход, %	Т. кип., °C/1,5 мм	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Br	C	H	Br
II	а	98	—	80—81	C ₁₀ H ₁₃ O ₄ Br	43,41	4,70	28,3	43,32	4,67	28,88
	б	99	—	80—81	C ₁₀ H ₁₃ O ₄ Br	43,32	4,69	28,00	43,32	4,67	28,88
	в	99	—	80—81	C ₁₀ H ₁₃ O ₄ Br	43,50	4,60	28,55	43,32	4,67	28,88
IV	а	95	—	64—66	C ₈ H ₉ O ₄ Br	38,35	3,40	32,00	38,55	3,61	32,13
	б	97	—	64—66	C ₈ H ₉ O ₄ Br	38,20	3,65	32,30	38,55	3,61	32,13
VI	а	94	66—68	44—45	C ₇ H ₉ O ₂ Br	40,81	4,30	39,00	40,97	4,39	39,02
	б	97	66—68	44—45	C ₇ H ₉ O ₂ Br	41,00	4,25	39,15	40,97	4,39	39,02

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXIV. 2-Ֆունկցիոնալ ՏԵԿԱԿԱՎԱԾ 2-ՔՈՒՅԵՆ-4-ՈՒՐԻՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԴԵՄՈՆՍՏՐԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ և Ի. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-էթօքսիկարբոնիլ-, 2-կարբօքսի- և 3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-ոլիդների բրոմացման ռեակցիան մոլեկուլյար բրոմով և N-բրոմսուկցինիմիդով: Ստացված նյութերի կառուցվածքը հաստատված է ԻՆ և ՊՄՌ սպեկտրալ տվյալներով: Առաջարկված է ռեակցիայի հավանական մեխանիզմը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXXIV. A STUDY OF THE BROMINATION REACTION OF 2-FUNCTIONALLY SUBSTITUTED 2-BUTENE-4-OLIDES

A. A. AVETISSIAN, G. G. TOKMAJIAN and I. G. AVETISSIAN

The bromination reaction of 2-ethoxycarbonyl, 2-carboxy and 3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olides with molecular bromine and N-bromsuccinimide has been studied. The structure of the products has been proved by IR and NMR spectral data. A probable mechanism of this reaction has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Х. Карагез, Канд. дисс., Ереван, 1979, стр. 136.
2. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 488.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 3-ХЛОРКРОТИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ СИММ-ТРИАЗИНА

В. В. ДОВЛАТЯН и Т. О. ЧАКРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 17 XII 1982

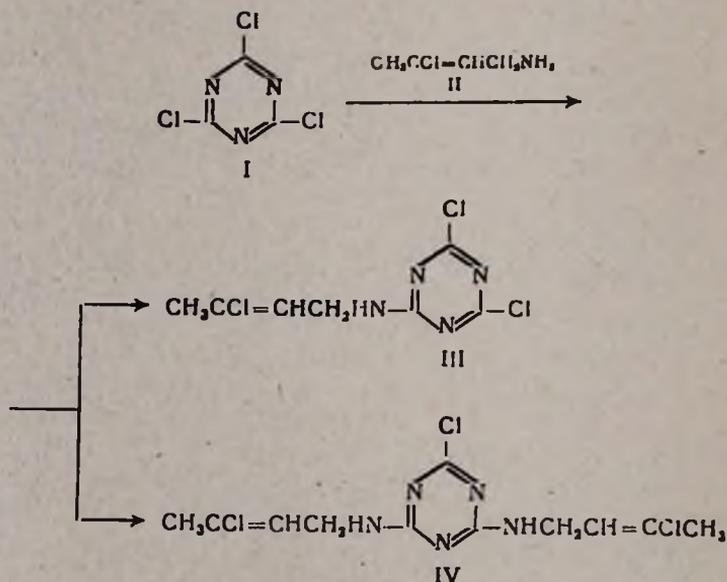
Получен ряд производных *симм*-триазина, содержащих 3-хлоркротиламинную группировку.

Табл. 3, библиографических ссылок 4.

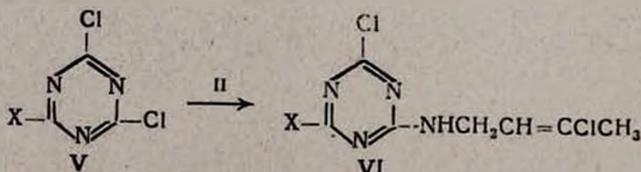
Известно, что некоторые *симм*-триазины, содержащие алкениламинные группы, проявляют гербицидную активность [1].

Поскольку 3-хлоркротильная группа входит в состав некоторых активных гербицидов [2], казалось интересным синтезировать производные *симм*-триазина, содержащие названную группу.

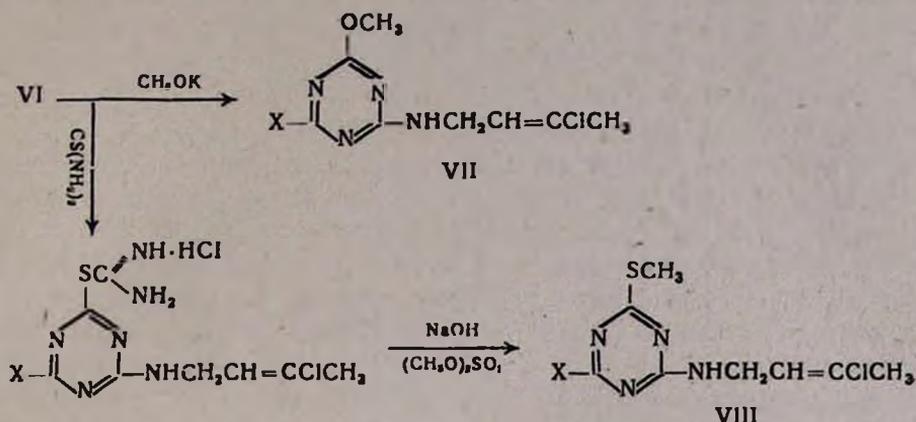
Взаимодействием хлористого цианура (I) и 3-хлоркротиламина (II) при молярных соотношениях реагентов 1:1 и 1:2 в присутствии поташа получены соответственно 2,4-дихлор-6-(3-хлоркротиламино)-(III) и 2-хлор-4,6-бис(3-хлоркротиламино)-*симм*-триазины (IV).



2,4-Дихлор-6-амино-*симм*-триазины V с II легко образуют 2-хлор-4-(3-хлоркротиламино)-6-амино-*симм*-триазины VI (табл. 1).



Известно, что замена атома хлора в симм-триазилах на метокси- и метилтио группы усиливает избирательность их гербицидного действия [3], поэтому полученные VI превращены в соответствующие метокси- и метилтио производные VII и VIII (табл. 2, 3).



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, проявитель— 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ БФС и просматривалась в УФ системе (ацетон—гексан, 2 : 8).

2,4-Дихлор-6-(3-хлоркродиламино)-симм-триазин (III). К раствору 3,7 г (0,02 моля) I в 30 мл ацетона при охлаждении (лед+NaCl) и перемешивании прибавляют 1,38 г (0,01 моля) поташа в 4 мл воды, затем прикапывают 2,1 г (0,02 моля) II, продолжают перемешивание еще 15 мин, после чего прибавляют ледяную воду до выделения осадка и отсасывают. Выход 3,4 г (68,0%), т. пл. 113—114° (бензол). Найдено %: N 22,39; Cl 41,95. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}_3$. Вычислено %: N 22,09; Cl 42,01. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (C=C), 1600, 1560, 1510 (C=N сопр.), R_f 0,53.

2-Хлор-4,6-бис-(3-хлоркродиламино)симм-триазин (IV). К раствору 3,7 г (0,02 моля) I в 30 мл ацетона при охлаждении (лед+NaCl) прибавляют 2,76 г (0,02 моля) поташа в 8 мл воды, затем прикапывают 4,2 г (0,04 моля) II, поднимают температуру до 45—50° и продолжают перемешивание в течение 1 ч, прибавляют ледяную воду и выделившийся осадок отсасывают. Выход 5,8 г (90,6%), т. пл. 215—216° (диметилформамид). Найдено %: N 21,38; Cl 32,72. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_5\text{N}_6$. Вычислено %: N 21,68; Cl 33,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (C=C), 1600, 1560, 1610 (C=N сопр.). R_f 0,30.

2-Хлор-4-(3-хлоркродиламино)-6-амино-симм-триазины (VI). К охлажденной смеси 0,02 моля 2,4-дихлор-6-амино-симм-триазина [4], 20 мл ацетона, 1,38 г (0,01 моля) поташа и 4 мл воды при перемешивании прикапывают 2,1 г (0,02 моля) II, поднимают температуру до 45—50° и продолжают перемешивание в течение 3 ч, после чего прибавляют ледяную воду, выделившийся осадок отсасывают и перекристаллизовы-

вают (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3330, 3440 (NH_2), 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1560, 1500, 1610 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 3260, 3240 (NH).

Таблица 1

2-Хлор-4-(3-хлоротиламино)-6-амино-симм-триазины (VI)

X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
			N	Cl	N	Cl	
NH_2	95	173—174*	30,25	29,88	29,91	30,34	0,35
NHCH_3	94	235—236*	28,70	29,00	28,23	28,62	0,52
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	96	153—154**	26,82	27,36	26,71	27,09	0,58
NHC_2H_5	92	196—197*	26,57	26,66	26,71	27,09	0,59
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	99	121—122***	24,47	24,63	24,13	24,47	0,35
<i>мезо</i> - NHC_2H_7	97	130—132**	25,61	25,22	25,36	25,72	0,62

Перекристаллизовывают из: * — диоксана; ** — бензола, *** — петролейного эфира.

Таблица 2

2-Метокси-4-(3-хлоротиламино)-6-амино-симм-триазины (VII)

X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
			N	Cl	N	Cl	
NH_2	87	155—156	39,50	14,95	30,86	15,46	0,30
NHCH_3	95	82—83	29,10	14,80	28,74	14,57	0,36
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	93	153—154	27,43	13,29	27,18	13,79	0,52
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	91	97—99	24,18	12,88	24,16	12,43	0,53
NHC_2H_7	88	96—97	25,71	13,03	25,65	12,70	0,51
$\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_2CCl	90	130—132	21,92	22,08	22,01	22,32	0,30

Таблица 3

2-Метилтио-4-(3-хлоротиламино)-6-амино-симм-триазины (VIII)

X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
			N	Cl	S	N	Cl	S	
NH_2	50	126—128	28,12	14,31	13,51	28,50	14,43	13,04	0,30
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	96	141—142	26,15	13,13	11,94	25,59	12,98	11,70	0,58
NHC_2H_5	81	61—63	25,27	12,56	11,39	25,59	12,98	11,70	0,57
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	93	94—95	23,61	12,16	10,11	23,21	11,75	10,61	0,57
$\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_2CCl	70	73—74	21,23	21,20	9,49	20,95	21,21	9,58	0,46

2-Метокси-4-(3-хлоркротиламино)-6-амино-симм-триазины (VII). К алкоголяту, полученному из 0,39 г (0,01 г-ат) калия и 20 мл метанола, прибавляют 0,01 моля VI. Смесь при перемешивании кипятят на водяной бане 6 ч и оставляют на ночь. Прибавляют ледяную воду, выделяется осадок или масло, которое при натирании водой кристаллизуется. Перекристаллизовывают из октана. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1130, 1150, 1190, 1200 (COC), 1660 (C=C), 3260, 3240 (NH), 1510, 1560, 1600 (C=N сопр.).

2-Метилтио-4-(3-хлоркротиламино)-6-амино-симм-триазины (VIII). Смесь 0,01 моля VI, 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины, 20 мл сухого ацетона и 2 капль конц. соляной кислоты при перемешивании кипятят на водяной бане 3 ч и оставляют на ночь. Отгоняют ацетон, прибавляют 10 мл метанола, 0,8 г (0,02 моля) едкого натра и 1 мл воды. Смесь кипятят 30 мин, охлаждают, прибавляют 1,28 г (0,01 моля) диметилсульфата, продолжают нагревание на кипящей водяной бане 1 ч и оставляют на ночь. Прибавляют ледяную воду, выделившийся осадок или масло при стоянии кристаллизуется. Перекристаллизовывают из октана. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (C=C), 1600, 1560, 1510 (C=N сопр.), 3260, 3340 (NH).

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ γ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԱՄԻՆԱՅԻՆ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ Ե Ք. Օ. ՇԱԿՐԻԱՆ

Որպես հնարավոր հերբիցիդներ ցիանոկրոտրիդի, դիքլորալկիլ (դիալկիլ)-ամինա-սիմ-տրիազինների և γ -քլորկրոտիլամինի փոխադրանքային սինթեզված են 2,4-դիքլոր (γ -քլորկրոտիլամինա)-, 2-քլոր-4,6-բիս- γ -քլորկրոտիլամինա- և 2-քլոր-4(γ -քլորկրոտիլամինա)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները:

Ստացված միացությունների ընտրողականությունը մեծացնելու նպատակով սինթեզված են նաև դրանց մեթօքսի- և մեթիլթիոսանցյալները:

SYNTHESIS OF SOME γ -CHLOROCROTYLAMINO DERIVATIVES OF s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and T. O. CHAKRIAN

Certain γ -chlorocrotylamino derivatives of s-triazines have been obtained, which were further transformed into their methoxy and methylthio-derivatives with the purpose of investigating their herbicidal activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Швейц. пат. 342784—5, (1960); С. А., 55, 5552 (1961).
2. В. В. Довлатян, Авт. свид. № 119185 (1959), Бюлл. изобр. № 8, (1959); В. В. Довлатян, Авт. свид. № 126689 (1960), Бюлл. изобр. № 5 (1960); В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 125 (1959).
3. Ю. А. Баскаков, Н. А. Мельникова, Химия в сельском хозяйстве, 1968, 46.
4. Н. Коортан, J. Daans, Rec. trav. chim., 77, 235 (1958).

ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ХЛОРЕФИРОВ К 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНУ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

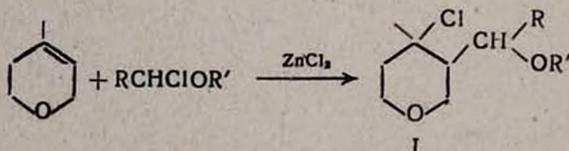
Изучено взаимодействие α -хлорэфиров с 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пираном. Показано, что дегидрохлорирование полученных аддуктов протекает региоселективно согласно представлениям о *p*-эффекте и в основном образуются 3-замещенные 4-метил-3,6-дигидро-2Н-пираны (III). Показано, что преимущественное образование олефинов III является следствием двойного содействия *p*-электронов атомов кислорода боковой цепи и цикла.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

4-Метил-5,6-дигидро-2Н-пиран (МДГП) как модельный пример большого ряда доступных 4-метилдигидропиранов [1] в последние годы стал объектом присоединения различных электрофильных реагентов [2].

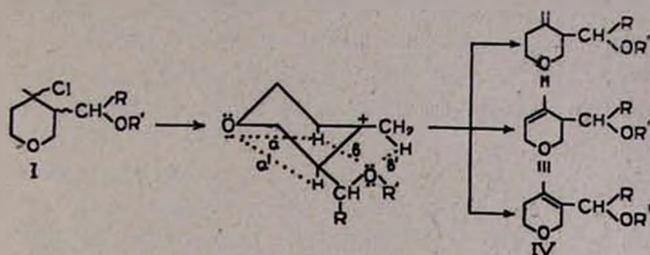
В продолжение наших поисков в области химии ди- и тетрагидропиранов в настоящем сообщении описаны результаты присоединения α -хлорэфиров к МДГП и дегидрохлорирования полученных аддуктов. Эти реакции нас заинтересовали по двум причинам: при успешном исходе удалось бы на основе исключительно доступных исходных соединений получить функционально замещенные полупродукты, пригодные для получения душистых веществ ди- и тетрагидропиранового ряда, кроме того, эти аддукты могли послужить модельными примерами для выяснения влияния двух *p*-электронных центров на региоселективность дегидрохлорирования.

Исследования показали, что алкилирование α -хлорэфиров действием МДГП успешно протекает в присутствии каталитических количеств хлористого цинка с образованием аддуктов I.



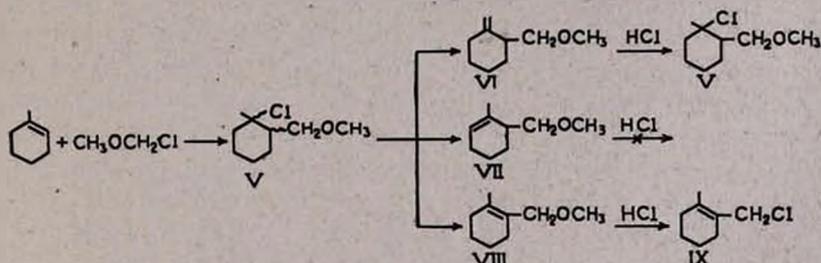
Согласно классическим представлениям, дегидрохлорирование молекул типа I водными или спиртовыми щелочами должно идти через промежуточное образование тетрагидропиранильного карбокатиона и привести к преимущественному образованию 3-замещенных 4-метил-5,6-дигидропиранов (IV). В то же время не исключалось [3], что наличие в боковой цепи *p*-орбиталей алкоксиальной группы в удобном для взаимодействия положении с протонами 5-ого положения (b) и 4-метильной

группы (b') системы приведет к изменению региоселективности дегидрохлорирования по сравнению с ожидаемым по классической теории [4]. Действительно, дегидрохлорирование привело к смеси дигидропиранов, ожидаемой согласно представлениям о *p*-эффекте—в основном образовались 3-замещенные 4-метил-3,6-дигидро-2H-пираны (III).

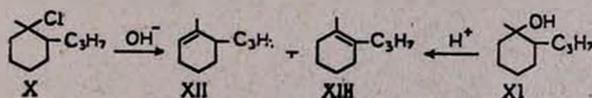


В свете вышеизложенных данных интересно было выяснить, является ли преимущественное образование олефинов III следствием двойного содействия *p*-орбиталей атомов кислорода боковой цепи и цикла или только одного из них. Судя по тому, что доля олефинов II всегда составляла 5—15% против 50—70% для олефинов III, надо полагать, что влияние *p*-электронов гетероцикла играет решающую роль в определении направления дегидрохлорирования рассматриваемых систем.

В этом аспекте довольно любопытные данные были получены при дегидрохлорировании аддукта хлорметилового эфира с 1-метилциклогексеном (V). Было показано, что последний при дегидрохлорировании образует смесь трех олефинов (ГЖХ) VI, VII, VIII в соотношении 10 : 45 : 45. При встряхивании этой смеси олефинов с соляной кислотой соединения, соответствующие первому и третьему пикам, легко реагируют: при этом образуются хлорид V (ГЖХ) и низкокипящее соединение IX. Видимо, в этих условиях олефин VI (минорный компонент) гидрохлорируется, а VIII, как аллиловый эфир, расщепляется аналогично [5].



Полученное соотношение VI—VIII свидетельствует о значительной роли *p*-эффекта соседней группы, хотя говорит и о существовании небольшой доли пути стабилизации по Зайцеву. Для достоверности этого заключения нами синтезирован углеводородный аналог хлорида V (X) и подвергнут дегидрохлорированию. Как и следовало ожидать [4], дегидрохлорирование X так же, как и дегидратация соответствующего спирта XI, приводит в основном к четырехзамещенным олефинам XII и XIII в соотношении 7,6 : 92,4.



Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на набивных колонках длиной 2 м и диаметром 3 мм, наполненных 10% ПЭГ 20000 на инертоне и 7% апиезона М на хроматоне N-AW. Температура разделения 130, 150, 180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин.

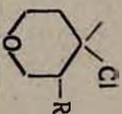
ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры — на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

Синтез 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропиранов. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,1 моля МДГП, 0,1 г $ZnCl_2$ в 5 мл сухого ацетона и в течение 30—40 мин добавляют 0,1 моля α -хлорметилалкилового эфира при 0+5°. Смесь выдерживают при этой температуре 6 ч. Затем нейтрализуют 15 мл 10% водного раствора поташа, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. Эфир отгоняют и перегонкой получают 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропираны. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементного анализа приведены в табл. 1.

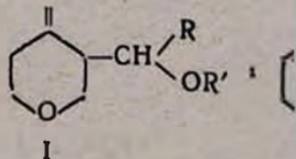
Дегидрохлорирование 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропиранов. К 0,15 моля 25% спиртового раствора едкого кали, нагретого до 75—80°, при перемешивании добавляют 0,1 моля 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропирана. Нагревание продолжают 0,5 ч, обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, высушивают над $CaCl_2$. Эфир отгоняют и разгонкой в вакууме выделяют смесь дигидропиранов, выходы и некоторые физико-химические характеристики которых приведены в табл. 2 и 3.

1-Метил-2-метоксиметил-1-хлорциклогексан (V). В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 12 г (0,12 моля) 1-метилциклогексена-1, 0,1 г $ZnCl_2$ в 5 мл сухого ацетона и в течение 30—40 мин добавляют 9,6 г (0,12 моля) метилхлорметилового эфира при 0+5°. Смесь выдерживают при этой температуре 5 ч, затем нейтрализуют 10% водным раствором поташа, экстрагируют эфиром, сушат над $CaCl_2$. Отгоняют эфир и перегонкой в вакууме получают 7,1 г (33%) V с т. кип. 91—93°/13 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 1,0228. Найдено %: С 60,87; Н 9,56; Cl 19,68. $C_6H_{11}OCl$. Вычислено %: С 61,18; Н 9,63; Cl 20,11. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,42 с (3H), 1,1—2,1 м (2H), 3,2 с (3H), 3,6 д (2H).

Дегидрохлорирование V. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 4,6 г (0,03 моля) алкоголята, полученного из диэтиленгликоля и KOH, нагретого до 75—80°. Добавляют по каплям 5,5 г (0,03 моля) V, выдерживают при этой температуре 0,5 ч, обрабатывают водой, экстрагируют эфиром и сушат над $CaCl_2$. Удаляют эфир и перегонкой получают 1,9 г (44%) смеси VI—VIII в соотношении 10 : 45 : 45 (ГЖХ). Т. кип. 65—67°/13 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,9130. Найдено %: С 76,86; Н 11,27. $C_6H_{16}O$. Вычислено %: С 77,14; Н 11,42. В ИК спектре имеются харак-

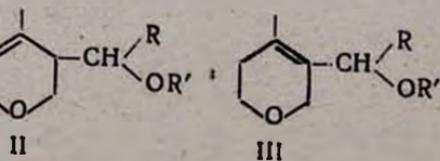


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	C, %		H, %		Cl, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₂ OCH ₂	71	107—110/22	1,4730	1,0934	53,25	53,78	8,66	8,40	19,25	19,88
CH ₂ OC ₂ H ₅	75	113—116/20	1,4672	1,0877	56,20	56,10	9,05	8,83	18,27	18,44
CH ₂ OC ₃ H ₇	80	123—126/18	1,4664	1,0318	58,36	58,11	9,15	9,20	17,08	17,19
изо-CH ₂ OC ₃ H ₇	85	113—115/12	1,4632	1,0298	58,28	58,11	9,22	9,20	17,15	17,19
CH ₂ OC ₄ H ₉	87	132—135/13	1,4651	1,0218	60,07	59,86	9,45	9,52	16,20	16,09
изо-CH ₂ OC ₄ H ₉	93	138—140/17	1,4650	1,0851	59,95	59,86	9,48	9,52	15,98	16,09
CH ₂ OC ₆ H ₁₁	85	138—140/17	1,4650	1,0016	61,60	61,40	9,75	9,80	15,00	15,13
изо-CH ₂ OC ₆ H ₁₁	92	145—147/19	1,4649	0,9981	61,56	61,40	9,69	9,80	15,20	15,13
CH ₂ OC ₈ H ₁₇	91	185—188/15	1,4590	0,8971	66,35	66,09	10,48	10,67	12,25	12,22
изо-CH ₂ OC ₈ H ₁₇	76	96—97/12	1,4711	1,0622	55,90	56,10	8,90	8,83	18,56	18,44
CH(OCH ₃)CH ₂	66	101—103/12	1,4667	0,9690	60,01	59,86	9,30	9,52	16,20	16,09
изо-CH(OCH ₃)C ₂ H ₅	70	105—107/13	1,4733	0,9660	60,10	59,86	9,45	9,52	16,05	16,09
CH(OCH ₃)C ₃ H ₇	77	110—112/15	1,4697	0,9409	61,56	61,40	9,64	9,80	15,15	15,13
изо-CH(OCH ₃)C ₄ H ₉	71	107—108/14	1,4712	0,9379	61,60	61,40	6,58	9,80	15,25	15,13
	81	132—135/16	1,4966	1,2576	50,31	50,20	6,67	6,69	29,55	29,70

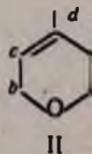
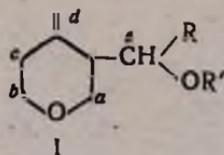


R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}
H	CH ₃	67	68—69/10	1,4632
H	C ₂ H ₇	77	93—95/10	1,4590
H	C ₃ H ₅	77	85—86,13	1,4595
H	C ₄ H ₉	60	108—109/11	1,4596
H	C ₅ H ₁₁	69	128—130/14	1,4604
H	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	60	121—123/13	1,4600
H	C ₆ H ₁₃	74	189—191/16	1,4590
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	50	91—93/11	1,4570
H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	69	107—109/13	1,4562
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	57	104—105/11	1,4685
C ₄ H ₉	CH ₃	71	110—111/15	1,4718
C ₃ H ₇	CH ₃	60	94—96/10	1,4720
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	58	110—112/14	1,4623
CH ₃	CH ₃	70	78—79/12	1,4636

Таблица 2

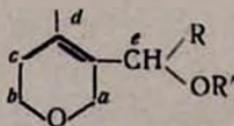
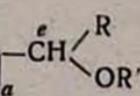


d_4^{20}	Соотношение I : II : III	C, %		H, %	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
0,9760	12,3 : 55,1 : 32,6	67,95	67,60	9,67	9,85
0,9502	17,5 : 56,1 : 26,3	66,11	65,88	10,32	10,58
0,9640	14,3 : 64,2 : 21,5	69,53	69,23	10,12	10,25
0,9390	13,4 : 53,5 : 33,1	71,56	71,74	10,95	10,87
0,9298	10,7 : 46,5 : 42,8	72,65	72,72	11,23	11,11
0,9318	8,9 : 71,9 : 19,2	72,81	72,72	11,05	11,11
0,9065	—	75,82	75,59	11,67	11,81
0,9439	10,3 : 59,8 : 29,9	65,96	65,88	10,45	10,59
0,9314	7,3 : 62,8 : 29,9	72,08	71,74	10,53	10,87
0,9423	17,6 : 52,9 : 29,5	72,95	72,72	10,95	11,11
0,9492	18,2 : 68,2 : 13,6	72,68	72,72	11,32	11,11
0,9586	10,5 : 75,6 : 13,9	72,05	71,74	10,65	10,87
0,9420	20,7 : 67,2 : 12,1	71,98	71,74	10,72	10,87
0,9698	23,8 : 57,2 : 19,0	69,54	69,23	10,09	10,25



R	R'	H _a	H _b	H _c
H	CH ₃	3,4 м (2H)	3,4 м (2H)	5,2 м (1H)
H	C ₃ H ₇	3,3 м (2H)	3,78 м (2H)	5,25 м (1H)
H	C ₂ H ₅	3,2 м (2H)	3,75 м (2H)	5,25 м (1H)
H	C ₄ H ₉	3,3 м (2H)	3,83 м (2H)	5,28 м (1H)
H	C ₅ H ₁₁	3,3 м (2H)	3,75 м (2H)	5,22 м (1H)
H	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	3,3 м (2H)	3,65 м (2H)	5,15 м (1H)
H	C ₆ H ₁₃	3,4 м (2H)	3,98 м (2H)	5,4 м (1H)
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	3,3 м (2H)	3,78 м (2H)	5,3 м (1H)
H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	3,35 м (2H)	3,85 м (2H)	5,35 м (1H)
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	3,35 м (2H)	3,87 м (2H)	5,38 м (1H)
C ₄ H ₉	CH ₃	3,35 м (2H)	3,88 м (2H)	5,38 м (1H)
C ₃ H ₇	CH ₃	3,3 м (2H)	3,9 м (2H)	5,4 м (1H)
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	3,4 м (2H)	3,95 м (2H)	5,45 м (1H)
CH ₃	CH ₃	3,35 м (2H)	3,95 м (2H)	5,45 м (1H)

Таблица 3



III

H_d (I)	H_d (II+III)	H_e	Протоны в R	Протоны в R'
4,4 д (2H)	1,46 д (6H)	3,4 м (1H)		3,05 с (3H)
4,55 д (2H)	1,5 д (6H)	3,35 м (1H)		0,7 т (3H)
4,51 д (2H)	1,45 д (6H)	3,3 м (1H)		0,88 т (3H)
4,55 д (2H)	1,55 д (6H)	3,3 м (1H)		0,78 н. т (3H)
4,5 д (2H)	1,5 д (6H)	3,3 м (1H)		0,7 н. т (3H)
4,45 д (2H)	1,5 д (6H)	3,3 м (1H)		0,55 д (6H)
4,7 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,4 м (1H)		0,9 н. т (3H)
4,6 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,3 м (1H)		1,09 д (6H)
4,45 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,35 м (1H)		0,88 д (6H)
4,65 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,35 м (1H)	0,82 д (6H)	3,2 с (3H)
4,65 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,35 м (1H)	0,85 н. т (3H)	3,2 с (3H)
4,7 у. с (2H)	1,7 д (6H)	3,3 м (1H)	0,9 т (3H)	3,28 с (3H)
4,7 у. с (2H)	1,7 д (6H)	3,4 м (1H)	0,9 д (6H)	3,3 с (3H)
4,7 у. с (2H)	1,7 д (6H)	3,35 м (1H)	1,05 д (3H)	3,21 с (3H)

терные поглощения в областях 1100—1200 (COC), 1640, 1660 cm^{-1} (C=C).

1-Пропилциклогексанон-2. В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 150 мл 4-метилентетрагидропирана (МТГП) и 56 г (1 моль) КОН. Смесь нагревают до 90°, перемешивают при этой температуре 15 мин, затем понижают температуру до 15° и добавляют 98 г (1 моль) циклогексанона. Далее добавляют 62 г (0,5 моля) бромистого пропила с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 25°. Реакционную массу обрабатывают мелкоколотым льдом, экстрагируют эфиром и сушат над MgSO_4 . После разгонки получают 8,1 г (1,5%) продукта с т. кип. 90—92°/16 мм, n_D^{20} 1,4560, d_4^{25} 0,9140. Лит. данные, т. кип. 83—84°/13 мм, n_D^{25} 1,4558, d_4^{25} 0,9143 [6].

1-Метил-2-пропилциклогексанол-1 (XI). Из 8 г (0,06 моля) α -пропилциклогексанона, 14,4 г (0,1 моля) йодистого метила и 2,5 г Mg получают 6,7 г (71%) продукта с т. кип. 88—90°/14 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 0,9094. В ИК спектре имеется характерное поглощение в области 3000—3400 cm^{-1} (ОН). Найдено %: С 76,65; Н 12,92. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: С 76,92; Н 12,82.

Смесь 2-метил-3-пропилциклогексена-1 (XII) и 1-метил-2-пропилциклогексена-1 (XIII). В колбу, снабженную аппаратом Дина-Старка, помещают 1,8 г (0,0115 моля) XI, 20 мл бензола и 0,001 г TsOH. Смесь нагревают 8 ч, отгоняют бензол и перегонкой выделяют 1,1 г (70%) продукта. Т. кип. 59°/13 мм, n_D^{20} 1,4652, d_4^{20} 0,8337. Найдено %: С 86,33; Н 13,12. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 86,95; Н 13,05. По ГЖХ и ПМР, соотношение XII : XIII = 7,6 : 92,4. ПМР спектр, δ , м.д.; 0,85 иск. т. (3H), 1,52 с (3H), 5,28 м (1H). ИК спектр, cm^{-1} : 1660, 1680 (C=C).

1-Метил-2-пропил-1-хлорциклогексан (X). Из 3,5 г (0,022 моля) XI получают 3,2 г (84%) продукта с т. кип. 87—89°/13 мм, n_D^{20} 1,4712, d_4^{20} 0,9513. Найдено %: С 68,31; Н 10,78; Cl 19,92. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$. Вычислено %: С 68,76; Н 10,88; Cl 20,34. Дегидрохлорированием X получают смесь XII и XIII в соотношении 7,6 : 92,4, которая по ГЖХ идентична смеси, полученной из XI.

α -ՔԼՈՐԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ 4-ՄԵԹԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴԻՐՈ-2H-ՊԻՐԱՆԻՆ ԵՎ ՄՏԱՑՎԱՄ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴԻՐՈՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈՂՆՏՐՈՂԱԿԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ

Ա. Ս. ԱՌԱՔԱՆՅԱՆ, Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ Լ Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α -քլորեթերների և 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրանի փոխազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ ստացված արգամիքների դեհիդրոզիրացումն ընթանում է ռեգիոսեλεκտիվ, համաձայն ք-էֆեկտի մասին եղած պատկերացումների, հիմնականում բերելով 3-տեղակալված 4-մեթիլ-3,6-դիհիդրո-2H-պիրանների (III): Ցույց է տրված, որ III օլեֆինների գերազասելի առաջացումն օղակի և կողմնային շղթայի թթվածնի ատոմների ք-էլեկտրոնների կրկնակի ազդեցության հետևանք է:

ADDITION OF α -CHLOROETHERS TO 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-
2H-PYRAN AND SOME QUESTIONS OF REGIOSELECTIVITY
OF THE DEHYDROCHLORINATION OF REACTION
OF THE ADDUCTS

A. S. ARAKELIAN, A. I. DVORIANCHIKOV and A. A. GUEVORKIAN

The interaction between α -chloroethers and 4-methyl-5,6-2H-pyran has been investigated. It has been shown that the dehydrochlorination of the adducts thus obtained proceeds regioselectively, according to *p*-effect conceptions leading mainly to 3-substituted-4-methyl-3,6-dihydro-2H-pyrans. The preferable formation of olefins has been shown to be due to the double influence of the *p*-electrons of both the ring and the side-chain oxygens.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
2. А. А. Геворкян, Н. М. Хизанцян, П. И. Казарян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 167; А. А. Геворкян, Н. М. Хизанцян, П. И. Казарян, А. С. Аракелян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 1025; А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1034 (1976).
3. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
4. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977 г.
5. С. F. Garbers, J. A. Steenkamp, H. E. Vlsagie, TL-1975 (43), 3735.
6. Beilst., 7, II, 30.

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 51—52 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.14+541.124

О ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТРИЭТИЛАМИНА
С ХЛОРОФОРМОМ

Ш. А. МАРКАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 II 1983

В предыдущих работах методом химической поляризации ядер (ХПЯ) нами были исследованы фотохимические реакции триэтиламина (ТЭА) с тетрачлоруглеродом, бромтрихлорметаном и гексахлорэтаном, протекающие с образованием ион-радикалов и радикалов. Было показано, что при этих реакциях происходит дегидрирование ТЭА с образованием *N,N*-диэтилвиниламина. Одновременно с этим имеет место дегалогенирование галогеноалкана [1].

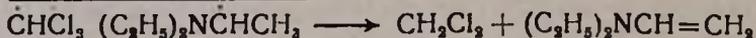
Полученные нами данные о фотохимической реакции между ТЭА и хлороформом показывают, что она также протекает с дегидрированием ТЭА и отщеплением атома хлора от хлороформа с образованием дихлорметана.

Известно, что в системе ТЭА—хлороформ, несмотря на наличие водородной связи $(C_2H_5)_3N \cdots HCCl_3$, имеет место образование донорно-акцепторного комплекса за счет переноса заряда (КПЗ) от азота амина к одному из атомов хлора хлороформа. Образование КПЗ между хлороформом и ТЭА проявляется в УФ спектрах сдвигом первой абсорбционной полосы в длинноволновую область ($270 \leq \lambda \leq 300 \text{ нм}$) [2].

Кроме дихлорметана (ГЖХ), в продуктах реакции обнаружен гидрoхлорид триэтиламина, который по ходу реакции осаждается в виде хлопьев. Одновременно в продуктах реакции в результате превращений первичного продукта N,N -диэтилвиниламина образуется полимер с системой сопряжения связей, который был выделен и идентифицирован. Это обуславливает появление темно-коричневой окраски растворов после облучения [1].

В спектрах ПМР реакционных растворов образование соли проявляется уширением и искажением квартета CH_2 группы ТЭА.

На основании проведенных исследований можно предположить, что фотолиз комплекса ТЭА-хлороформ протекает диспропорционированием радикальной пары



аналогично механизму, предложенному ранее [1].

Следует отметить, что в системе ТЭА—дихлорметан дихлорметан также подвергается дехлорированию, т. е. ТЭА действует в качестве дехлорирующего агента в жидкой фазе и может превратить галогеноалканы в соответствующие алканы.

Таким образом, при исследовании реакций, протекающих в системах с участием ТЭА и растворителя-галогеноалкана, необходимо учитывать возможность их взаимодействия под действием света.

Экспериментальная часть

Облучение образцов было проведено с помощью ртутно-кварцевой лампы среднего давления ПРК-2М мощностью 375 Вт. Реакция проводилась в кварцевой колбе в инертной атмосфере, в метаноле и в отсутствие растворителя. Коэф. соотношения ТЭА/ $CHCl_3 = 1:1$, время облучения 1 ч. Спектры ПМР сняты на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» с рабочей частотой 60 МГц.

ГЖХ анализ продуктов на наличие дихлорметана проводили на приборе ЛХМ-8МД, катарометр, колонка (3 мм×2 мм), 3% ОУ-17 на хромосорбе (0,16—0,20 мм) при $T_{хол} = 40^\circ$, $T_{исп} = 120^\circ$, расход гелия 40 мл/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 18, 252 (1982); 19, 1553 (1983); Арм. хим. ж., 35, 281 (1982).
2. D. P. Stevenson, G. M. Copplinger, J. Amer. Chem. Soc., 84, 149 (1962).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ХОЛОДНОМ ПЛАМЕНИ ПРОПАНА

М. Дж. ПОГОСЯН, П. С. ГУКАСЯН, Е. А. ПОЛАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XI 1982

Исследование закономерностей накопления радикалов в стабилизированном холодном пламени пропана [1—3] и бутанов [4, 5] в специальном двухсекционном реакторе [1] показало, что температурная зависимость концентрации радикалов аналогична температурной зависимости радикалов в медленной реакции в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции [6].

Недавно при изучении профилей концентраций продуктов по вертикальному сечению реактора в зоне стабилизированного холодного пламени пропана было показано [7], что закономерности накопления продуктов аналогичны закономерностям, полученным в медленной реакции, в области ОТК [8, 9].

В настоящей работе поставлена цель провести подробное изучение концентрационных профилей продуктов не только по вертикальному сечению, но и по длине реактора в зоне стабилизированного холодного пламени пропана при различных скоростях потока и температурах.

Подробные данные о структуре стабилизированного холодного пламени необходимы для конкретизации химического механизма процесса в данном режиме.

Эксперименты проводились по методике, подробно описанной в [7] и позволяющей стабилизировать холодное пламя в двухсекционном реакторе.

Методика анализа подробно описана в [7].

Построенные на основе экспериментальных данных профили концентраций продуктов и исходных реагентов по длине реактора в установившемся режиме стабилизированного холодного пламени при $T=623\text{K}$ и $V=1\text{ см/с}$ приводятся на рис. 1 и 2. На рис. 3 приводятся профили концентрации пропилена (кр. 1, 2 и 3) и метилового спирта (кр. 4, 5, 6) при различных температурах при $V=1\text{ см/с}$.

Приведенные данные показывают, что концентрации всех продуктов растут вдоль горизонтальной оси реактора, достигают некоторой величины и далее практически не меняются. Концентрации перекиси, однако, проходят через максимум (кр. 5 и 6 рис. 2). Интересно отметить, что по мере установления стационарной концентрации продуктов реакции наблюдается уменьшение расхода исходных веществ (кр. 3 и 4 рис. 2), что в совокупности с данными по концентрации продуктов говорит о постепенном торможении процесса по длине зоны стабилизи-

рованного холодного пламени. Расход пропана во всей зоне стабилизированного холодного пламени не превышает 12—15%.

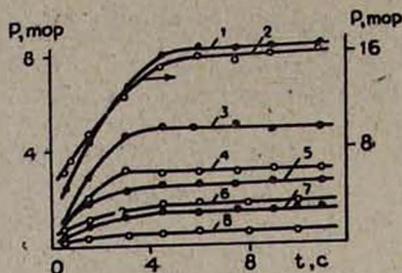


Рис. 1. Концентрационные профили молекулярных продуктов по горизонтальной оси реактора в зоне стабилизированного холодного пламени. $P_{O_2} = P_{C_3H_8} = 150$ тор, $T = 623$ К, скорость газового потока $V = 1$ см/с, $P = 300$ тор. 1 — C_3H_8 , 2 — CO , 3 — CH_3OH , 4 — CH_3CHO , 5 — CO_2 , 6 — $CH_4 \cdot 10$, 7 — C_2H_4 , 8 — H_2 .

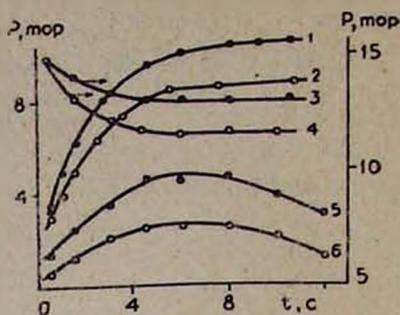


Рис. 2. Концентрационные профили исходных веществ молекулярных продуктов по горизонтальной оси реактора в зоне стабилизированного холодного пламени. $P_{O_2} = P_{C_3H_8} = 150$ тор, $T = 623$ К, скорость газового потока $V = 1$ см/с, $P = 300$ тор. 1 — H_2O , 2 — CH_2O , 3 — $C_3H_8 \cdot 10^{-1}$, 4 — $O_2 \cdot 10^{-1}$, 5 — H_2O_2 , 6 — $ROOH$.

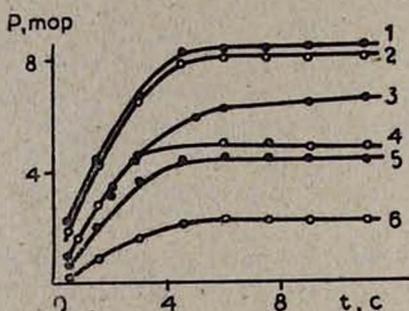


Рис. 3. Концентрационные профили C_3H_8 и CH_3OH в зоне стабилизированного холодного пламени при разных температурах. $V = 1$ см/с, $P = 300$ тор. 1, 2, 3 — C_3H_8 при 623, 643, 603 К, соответственно, 4, 5, 6 — CH_3OH при 623, 603, 643 К, соответственно.

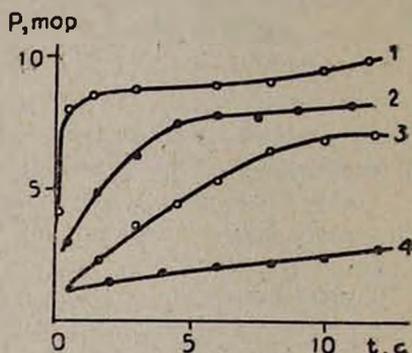


Рис. 4. Концентрационные профили CO в зоне стабилизированного холодного пламени при разных скоростях потока (см/с), $T = 623$ К. 1 — $V = 0,5$, 2 — $V = 1$, 3 — $V = 2$, $P = 300$ тор, 4 — $V = 2,7$, $P = 270$ тор.

Аналогичные данные получены и при других температурах (рис. 3). Отсюда следует, что температура мало влияет на время достижения предельной концентрации. Она оказывает влияние лишь на абсолютные величины концентраций. Существенное влияние на концентрационные профили оказывает линейная скорость газового потока. Для примера на рис. 4 приводятся концентрационные профили CO , полученные при различных линейных скоростях газового потока при $T = 623$ К. Если при малых линейных скоростях ($V = 0,5$ см/с) наблюдается подскок кон-

центраций продуктов на начальных участках реактора и далее по всей зоне концентрации меняются мало (кр. 1), то с увеличением скорости потока профили растягиваются по всей длине реактора. Например, при $V=2$ и $2,7$ см/с концентрации растут практически по всей длине реактора (кр. 3 и 4 рис. 4).

Таким образом, существенное влияние на профили концентраций оказывают скорости газового потока, а не температура. Складывается впечатление, что в зависимости от скорости потока холодное пламя может быть растянуто по всей ячейке реактора или прижато к началу реактора. Температура меняет максимальные концентрации продуктов. При этом с повышением температуры меняется соотношение выходов олефинов и кислородсодержащих продуктов, как это было установлено в работе [7], исходя из данных по концентрационным профилям по вертикальному сечению реактора.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
3. А. А. Mantashyan, P. S. Gookasyan, R. A. Sayadyan, Archiwum termodinamiki Ispalania, 9, № 2, 273 (1978).
4. Т. Р. Симомян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
5. Т. Р. Симомян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 691 (1979).
6. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. А. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1932 (1972).
7. М. Дж. Погосян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 34, 82 (1980).
8. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 28, 949 (1975).
9. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 29, 131 (1976).

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 55—57 (1984 г.)

УДК 547.811

СИНТЕЗ 1-(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-4)- 1,3-БУТАНДИОНА

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН и Ш. П. МАМБРЕЯН

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

Поступило 30 XII 1982

В продолжение исследований по синтезу β -дикарбонильных производных тетрагидропирана [1, 2] нами осуществлен синтез 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)-1,3-бутандиона по нижеприведенной схеме, где в качестве исходного соединения использован 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран (I) [3]:

вают 2—3 ч при комнатной температуре, затем разбавляют абс. эфиром, фильтруют, осадок несколько раз промывают сухим эфиром. Из фильтра отгоняют растворители, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,6 г (94,5%) кетона III с т. кип. 103—104°/2 мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 0,9843. Найдено %: С 73,61; Н 9,09. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,30; Н 8,95. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1690 (C=O), 2230 (C≡C). Спектр ПМР (в CCl_4), м. д.: 3,73 м (2Н, 6- CH_2), 2,67 м (1Н, 4-СН), 2,18 с (3Н, CH_3CO), 1,62 м (4Н, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,15 с (6Н, 2- CH_3).

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-1-(*N,N*-диэтиламино)-1-бутен-3-он (IV). Смесь 8,2 г (0,046 моля) III и 6,7 г (0,092 моля) диэтиламина в 50 мл абс. спирта кипятят 1 ч. Отгоняют спирт, остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,7 г (58,1%) IV с т. кип. 155—157°/3 мм, n_D^{20} 1,5022, d_4^{20} 0,9969. Найдено %: С 71,00; Н 10,62; N 5,65. $C_{15}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 71,10; Н 10,74; N 5,53. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1640 (C=C), 1720 (C=O). Спектр ПМР (в $CDCl_3$), м. д.: 5,0 с (1Н, C=CH), 3,70 м (2Н, 6- CH_2), 3,35 к (4Н, $J = 6$ Гц, CH_2N), 2,50 м (1Н, 4-СН), 2,03 с (3Н, CH_3CO), 1,60 м (4Н, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,25 с (6Н, 2- CH_3), 1,17 с (6Н, $J = 6$ Гц, CH_3CH_2N).

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-1,3-бутандион (V). К эфирному раствору 6,3 г (0,025 моля) енамина IV добавляют при перемешивании раствор 3 г (0,033 моля) щавелевой кислоты в системе этанол—эфир (1 : 10), содержащий несколько капель воды. Смесь перемешивают 12 ч и отфильтровывают образовавшийся осадок. Фильтрат упаривают наполовину, промывают 2 раза водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,2 г (85,4%) дикетона V (75% енольной формы) с т. кип. 106—107°/4 мм, n_D^{20} 1,4865, d_4^{20} 1,0697. Найдено %: С 66,52; Н 9,21. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 66,63; Н 9,15. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1635 (C=C енол), 1740 (C=O), 3410—3500 (ОН енол.). Спектр ПМР (в CCl_4), м. д.: 15,70 с (0,75Н, ОН), 5,40 с (0,75Н, C=C енол.), 3,52 м (2,5Н, 6- CH_2 , $COCH_2CO$), 2,35 м (1Н, 4-СН), 2,00 с (3Н, CH_3CO), 1,58 м (4Н, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,13 с (6Н, 2- CH_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Варганян, Р. С. Шагинян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 35, 472 (1982).
2. Р. С. Варганян, Р. С. Шагинян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 35, 671 (1982).
3. Р. С. Варганян, Ж. В. Казарян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 33, 163 (1980).
4. E. J. Corey, J. Willam Suggs, Tetrah. Lett., 31, 2647 (1975).

УЧАСТИЕ α -НАФТАЦИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ПЕРЕГРУППИРОВКЕ СТИВЕНСА

С. Т. КОЧАРЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

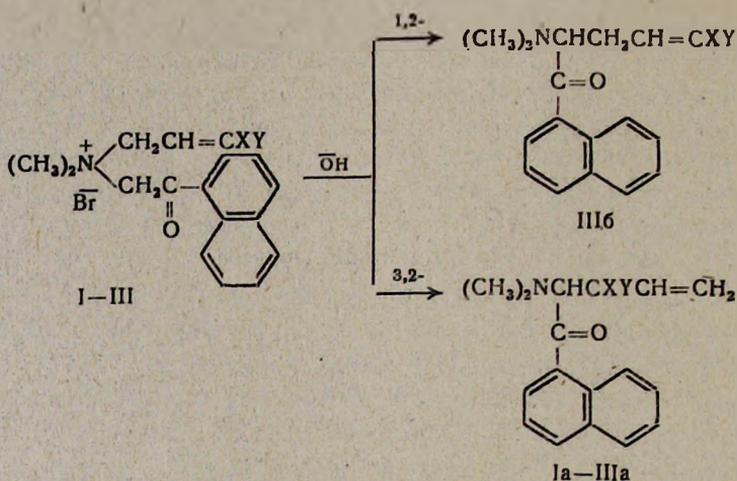
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1983

Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с β, γ -непредельной фенацильную или ацетонильную группы, достаточно широко изучена [1—5].

Настоящее сообщение посвящено перегруппировке аммониевых солей I—III с участием α -нафтацильной группы.

Соли I—III могут подвергаться как 1,2-, так и 3,2-перегруппировке Стивенса.



I. X=Y=H; II. X=H, Y=CH₃; III. X=Y=CH₃.

Показано, что соли I—III под действием эфирной суспензии порошка едкого кали гладко подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием соответствующих аминокетонных производных нафталина. Результаты приведены в таблице.

Согласно данным спектра ПМР, соль II вступает исключительно в 3,2-перегруппировку Стивенса, приводящую к смеси диастереомерных аминокетонных с процентным соотношением 75 : 25. Эти данные свидетельствуют о том, что перегруппировка соли II идет стереоселективно.

Соль III в аналогичных условиях образует смесь продуктов 3,2- и 1,2-перегруппировок Стивенса, процентное соотношение которых, по данным спектра ПМР, составляет 85 : 15.

Для соли I как 1,2-, так и 3,2-перегруппировки приведут к одному и тому же продукту. Исходя из данных перегруппировок солей II и III

и из того, что в случае соли I с незамещенной аллильной группой 3,2-перегруппировка стерически должна быть облегчена, можно предположить, что соль I также подвергается 3,2-перегруппировке Стивенса.

Строение полученных соединений подтверждено ИК и ПМР спектрами.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10 и UR-20, спектры ПМР— в CCl_4 на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС.

Перегруппировка солей I—III под действием эфирной суспензии КОН. Смесь 0,01—0,02 моля исходной соли и 0,02—0,04 моля порошкообразного едкого кали в ~ 20 мл абс. эфира выдерживали при периодическом встряхивании до окончания экзотермической реакции (для начала реакции добавляли несколько капель абс. метанола). Затем реакционную массу нагревали еще 10—15 мин при 30—35°, добавляли воду, эфирный слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток выдерживали при $\sim 50^\circ$ под вакуумом. Продукты идентифицировались без перегонки, т. к. при перегонке они разлагаются, осмоляясь.

Таблица

Результаты стивенсовской перегруппировки солей I—III

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, cm^{-1}
				С	Н	N	С	Н	N	
I	Ia	86	1,5985	80,12	7,75	5,59	80,59	7,56	5,53	750, 760, 780, 930, 995, 1510, 1565, 1585, 1640, 1670, 3060, 3070
II	IIa	80	1,5930	80,14	7,79	5,43	80,66	7,62	5,24	750, 765, 785, 925, 995, 1510, 1560, 1580, 1640, 1670, 3070
III	IIIa + IIIb	85	1,5820	79,66	8,55	4,62	81,10	8,24	4,98	745, 760, 780, 925, 1510, 1570, 1580, 1640, 1670, 3060, 3080

ПМР спектры соединений Ia—IIa и IIIб: Ia. 2,30 с (6H, NCH_3), 2,3—2,8 м (2H, CCl_2), 4,06 д. д (1H, NCH , $J_1=8,0$ Гц, $J_2=5,7$ Гц), 4,98 и 5,07 м (2H, $CH_2=$), 5,77 д. д. т. (1H, $CH=$, $J_{транс}=16,8$, $J_{цис}=9,4$ Гц), 7,2—8,0 и 8,4—8,6 м (7H, $C_{10}H_7$). IIa. 1,60 д и 1,13 д (3H, CCl_2), 2,32 с (6H, NCH_3), 2,8—3,2 м (1H, $CHCH_3$), 3,90 и 3,97 д (1H, NCH , $J=10,7$ Гц), 5,0—5,3 м (2H, $CH_2=$), 5,91 д. д и 6,18 д. д (1H, $CH=$, $J_{цис}=7,3$, $J_{транс}=10,7$ Гц), 7,4—8,0 и

8,6—8,8 м (7H, C₁₀H₇). IIIa. 1,14 с и 1,24 с [6H, (CH₃)₂C], 2,44 с (6H, NCH₂), 4,00 с (1H, NCH), 4,8—5,2 м (2H, CH₂=), 6,0—6,5 м (1H, CH=, J_{цис} = 10,7, J_{транс} = 18,6 Гц), 7,2—8,0 и 8,4—8,6 м (7H, C₁₀H₇). IIIб. 1,56 м [6H, (CH₃)₂C=], 2,28 с (6H, NCH₃), 2,5—3,1 м (2H, CH₂CH=), ~5.2—5,6 м (1H, CH=C<), 7,2—8,0 и 8,4—8,6 м (7H, C₁₀H₇).

Л И Т Е Р А Т У Р А

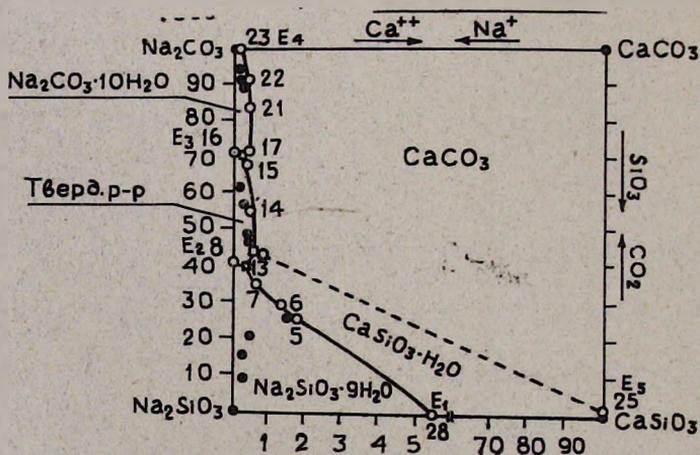
1. В. S. Thyagarajan, "Mechanisms of Molecular Migrations", v. 3, N. Y., 1971, p. 297.
2. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, ДАН Арм. ССР, 52, 4 (1976).
3. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
4. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 316 (1982).
5. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 60 (1984 г.)

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

П О П Р А В К А

На рисунке, приведенном в статье «Изучение растворимости в четверной взаимной системе 2Na, Ca || SiO₃, CO₃—H₂O при 20°C» (Арм. хим. ж., 35, № 11, стр. 104, 1982 г.), мною допущена ошибка в ограничении областей кристаллизации двух твердых фаз.



В работе не удалось экспериментально установить все эвтонические составы четверной взаимной системы и потому соответствующие ветви кристаллизации были ошибочно подсоединены непосредственно к эвтоническим точкам тройной системы Na₂SiO₃—Na₂CO₃—H₂O (к точкам 8 и 16).

Поправка состоит в том, что на диаграмму нанесен экстраполяционный состав этноических растворов, установленный графически. Диаграмма растворимости показана на рисунке.

Указанная поправка никак не влияет на основное содержание статьи.

Я благодарна ст. н. с. ИОНХ АН СССР им. Курнакова Виноградову Е. Е., обратившему внимание на допущенную ошибку.

Дж. П. ЕГИАЗАРЯН

Институт общей и неорганической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XI 1983

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохим.
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Вестники государственных университетов, например Ленинградского	Вест. ЛГУ
Высокомолекулярные соединения	ВМС
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Мен- делеева	ЖВХО им. Д. И. Мен- делеева
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химическая	Изв. АН АрмССР, сер. хим.
Каучук и резина	Кауч. и рез.
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехим.
Оптика и спектроскопия	Опт. и спектр.
Пластические массы	Пласт. массы
Промышленность Армении	Пром. Армении
Промышленность неорганической химии	Пром. неорг. хим.
Промышленность органической химии	Пром. орг. хим.
Реакционная способность органических соединений	Реакц. способн. орг. соедин.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соедин.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соедин.
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.

Ученые записки государственных университетов, например, Московского

Фармакология и токсикология

Химико-фармацевтический журнал

Химическая промышленность

Химия гетероциклических соединений

Химия в сельском хозяйстве

Химия природных соединений

Электрохимия

Уч. зап. МГУ

Фарм. и токс.

Хим.-фарм. ж.

Хим. пром

ХГС

Хим. в с. х.

ХПС

Электрохим.

Acta Chemica Scandinavica

Acta Crystallographica

Analytical Chemistry

Angewandte Chemie

Angewandte Chemie, International Edition

Annalen der Chemie Justus Liebig

Annales de chimie (Paris)

Annali di chimica (Rome)

Australian Journal of Chemistry

Bellstein's Handbuch der organischen Chemie

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft

Biochemical Journal

Biochemische Zeitschrift

Bulletin de la société chimique de France

Bulletin of the Chemical Society of Japan

Canadian Journal of Chemistry

Chemical Abstracts

Chemical Reviews

Chemical Communications

Chemical and Engineering News

Chémie analytique

Chemiker Zeitung

Chemische Berichte

Chemisches Zentralblatt

Chemistry and Industry

Collection of the Czechoslovak Chemical Communications

Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des Sciences

Gazzetta chimica italiana

Helvetica Chimica Acta

Indian Journal of Chemistry

Industrial and Engineering Chemistry

Journal of the American Chemical Society

Journal of Biological Chemistry

Journal of Chemical Education

Journal of Chemical Physics

Journal de chimie physique

Journal of the Chemical Society (London)

Journal of the Electrochemical Society

Journal of the Heterocyclic Chemistry

Journal of the Indian Chemical Society

Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry

Journal of Organic Chemistry

Journal of Organometallic Chemistry

Journal of Physical Chemistry

Journal of Polymer Science

Acta Chem. Scand.

Acta Cryst.

Anal. Chem.

Angew. Chem.

Angew. Chem. Int. Ed.

Ann.

Ann. chim.

Ann. chim. (Rome)

Austral. J. Chem.

Bellst.

Ber.

Biochem. J.

Biochem. Z.

Bull. soc. chim. France

Bull. Chem. Soc. Japan

Can. J. Chem.

C. A.

Chem. Rev.

Chem. Commun.

Chem. Eng. News

Chém. analyt.

Chem. Ztg.

Chem. Ber.

Zbl

Chem. and Ind.

Coll.

C. r.

Gazz. chim. Ital.

Helv. Chim. Acta

Indian J. Chem.

Ind. Eng. Chem.

J. Am. Chem. Soc.

J. Biol. Chem.

J. Chem. Educ.

J. Chem. Phys.

J. chim. phys.

J. Chem. Soc.

J. Electrochem. Soc.

J. Heterocycl. Chem.

J. Indian Chem. Soc.

J. Inorg. Nucl. Chem.

J. Org. Chem.

J. Organomet. Chem.

J. Phys. Chem.

J. Pol. Sci.

Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Justus Liebig's Annalen der Chemie	Lieb. Ann.
Makromolekulare Chemie	Makromol. Chem.
Monatshefte für Chemie	Monatsh.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Organic Mass Spectrometry	OMS
Organic Magnetic Resonance	OMR
Proceedings of Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Roczniki Chemii	Roczn. chem.
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BBR)	Z. phys. Chem.
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

Не вошедшие в список журналы и периодические издания сокращаются в соответствии с сокращениями, принятыми в журнале.

Ֆիզիկական Բիմբա

Կարապետյան Ա. Զ., Նիսյան Օ. Մ., Մանրաշյան Ա. Լ. — Շղթայական գազա-
ֆոզ աեակցիաների ազդեցութեան տակ պինդ անօրգանական միացու-
թյունների փոխարկումը I. Բնական գազի օքսիդացման պրոցեսում իալ-
կոպիթիտից սաւաղացած H₂S-ի և SO₂-ի կուտակման կիսնետիկ օքսիտա-
փուլթյունները 3

Անալիտիկ Բիմբա

Գայրակյան Գ. Ս., Բաղդասարյան Ս. Գ. — Re (VII), Mo (VI), V (V) և W (VI)
իոնների բաժանումը և նույնացումը թղթային ջրամատոզրաֆիական
եղանակով 9

Օրգանական Բիմբա

Թորոսյան Գ. Լ., Նազարբեյան Ա. Խ., Բաբայան Ա. Թ. — Ամոնիումային ազերը
ալիլման աեակցիաներում: XX. Էսթերների սինթեզ 15

Բոշարյան Ս. Տ., Գամբուրյան Լ. Խ., Կարապետյան Լ. Պ., Բաբայան Ա. Թ. — Հե-
տազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընա-
գաղառում: CLXXIII. 4-Մեթիլ-4-պենտեն-2-ինիլ իումը պարունակող
ամոնիումային ազերի փոխազդեցությունը երկրորդային ամինների հետ
Գևորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Ավագյան Լ. Վ., Փանոսյան Լ. Ա. — 2-Տեղա-
կալված 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-3H-պիրանների սինթեզի ընդհանուր աեղի-
յուրահասակ եղանակ 24

Գյուլնազարյան Ա. Խ., Խաչատրյան Ն. Ղ., Ստեփանյան Տ. Ա., Զուրկինա Ն. Պ., Բա-
բայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միա-
ցությունների ընաղաղառում: CLXXIV. Զեաղեցած միացությունների
բրոմացումը 1,4-բիս-տրիպիլիմոնիում-2-բուտենդիսուլֆոնատների և
բրոմի կոմպլեքսներով 29

Ավետիսյան Ա. Ա., Ղանդամանյան Ա. Ա., Նազարյան Ռ. Լ., Մելիքյան Գ. Ս. —
Ուսումնասիրություններ չհաղեցած լուկտոնների ընաղաղառում: LXXXVI.
Ն-լակտոնների սինթեզը աեխիլացեոտոնի և աեղակալված-ցիանուրացեոտա-
թթվի կոնդենսումով 33

Ավետիսյան Ա. Ա., Թորոսյան Գ. Գ., Ավետիսյան Ի. Լ. — Հետազոտություններ
չհաղեցած լակտոնների ընաղաղառում: LXXXIV. 2-Ֆունկցիոնալ աեղա-
կալված 2-բուտեն-4-ոլիգների բրոմացման աեակցիայի ուսումնասիրու-
թյունը 36

Իովլարյան Վ. Վ., Զարբյան Տ. Օ. — սիմ-Տրեազինի մի քանի Գ-ըլթրիթոտիլումի-
նային ածանցյալների սինթեզ 40

Առաքելյան Ա. Ս., Դվորյանչիկով Ա. Ի., Գևորգյան Ա. Ա. — α-Քլորեթերների
միացումը 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-3H-պիրանին և սուսցված արգաոթների
դեհիդրոըլթրացման աեղիոընտրողաեանության մի քանի հաղթեր 44

Կարճ հաղորդումներ

Մարգարյան Շ. Ա., Բեյլեյան Ն. Մ. — Քլորոֆորմի հետ արիէթիլումինի ֆոտո-
քիմիական աեակցիայի մոտին 51

Պոզոսյան Մ. Զ., Ղուկասյան Պ. Ս., Փուլադյան Ե. Ա., Մանրաշյան Ա. Լ. — Պրո-
պանի կայունացված սաղը ըսցում աեակցիայի արգաոթների կուտակման
օքսիտափուլթյունները 53

Վարդանյան Ռ. Ս., Շահինյան Ռ. Ս., Մամբրեյան Շ. Պ. — 1-(2,3-Դիմեթիլաե-
բահիդրոպիրանիլ-4)-1,3-բուտանդիոնի սինթեզը 55

Գոշարյան Ս. Տ., Կարապետյան Վ. Ե., Բաբայան Ա. Թ. — α-Նալթացիլ իմբի
մանաեակցությունը ստիվենսյան վերախմբաղաղումում 58

Նամակներ խմբաղաղումներ

Զ. Պ. Նղիազարյան — Ուղղում 60

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Физическая химия

- Карпетян А. Э., Ниазян О. М., Манташян А. А.* — Превращение твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций. I. Кинетические закономерности накопления H_2S и SO_2 , возникающих из халькопирита в процессе окисления природного газа 3

Аналитическая химия

- Гайбакиан Д. С., Багдасарян С. Д.* — Разделение и идентификация ионов $Re(VII)$, $Mo(VI)$, $V(V)$ и $W(VI)$ методом бумажной хроматографии 9

Органическая химия

- Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Бабаян А. Т.* — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XX. Синтез сложных эфиров 15
- Кочарян С. Т., Гамбуриан Л. Х., Карпетян Л. П., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXXIII. Взаимодействие аммолецевых солей, содержащих 4-метил-4-пентен-2-инильную группу со вторичными аминами 19
- Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В., Паносян Г. А.* — Общий региоспецифичный путь синтеза 2-замещенных 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиранов 24
- Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Чуркина Н. П., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXXIV. Бромирование непредельных соединений комплексами 1,4-бис-триакиламмоний-2-бутендигалогенидов с бромом 29
- Аветисян А. А., Каграмяна А. А., Назарян Р. Г., Меликян Г. С.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. LXXXVI. Синтез δ -лактонов конденсацией ацетилацетона с замещенными циануксусными эфирами 33
- Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Аветисян И. Г.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. LXXXIV. Изучение реакции бромирования 2-функционально замещенных 2-бутен-4-олидов 36
- Довлатян В. В., Чакрян Т. О.* — Синтез некоторых 3-хлоркروتиламинопроизводных симм-триазина 40
- Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.* — Присоединение α -хлорэфиров к 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирану и некоторые вопросы региоселективности дегидрохлорирования полученных аддуктов 44

Краткие сообщения

- Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М.* — О фотохимической реакции триэтиламина с хлороформом 51
- Погосян М. Дж., Гукасян П. С., Поладян Е. А., Манташян А. А.* — Закономерности накопления продуктов реакции в стабилизированном холодном пламени пропана 53
- Вартамян Р. С., Шагинян Р. С., Мамбреян Ш. П.* — Синтез 1-(2,2-диметилтетрагидропиридан-4)-1,3-бутандиона 55
- Кочарян С. Т., Карпетян В. Е., Бабаян А. Т.* — Участие α -нафтацильной группы в перегруппировке Стивенса 58

Письма в редакцию

- Дж. П., Егиазарян* — Поправка 60

CONTENTS

Physical Chemistry

- Karapetian A. E., Niazian O. M., Manthashian A. A.* — Transformations of Solid Inorganic Compounds Influenced by Gas Phase Chain Reactions. I. Kinetic Relationships of H_2S and SO_2 Accumulation Formed from Chalcopyrite in the Oxidation Process of Natural Gas 3

Analytical Chemistry

- Gaybakian D. S., Bagdassarian S. D.* — Separation and Identification of Re(VII), Mo(VI), V(V) and W(VI) Ions by Paper Chromatography 9

Organic Chemistry

- Torosian G. O., Nazaretian A. Kh., Babayan A. T.* — Ammonium Salts in Alkylation Reactions, XX. Synthesis of Esters 15
- Kocharian S. T., Gambourian L. Kh., Karapetian L. P., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXXIII. The Interaction of Ammonium Salts Containing a 4-Methyl-4-penten-2-ynyl Group with Secondary Amines 19
- Guevorkian A. A., Kazarian P. I., Avakian O. V., Panossian G. A.* — A General Regiospecific Synthesis of 2-Substituted 4-Methyl-5,6-dihydro-2H-pyrans 24
- Gyulnazarian A. Kh., Khachatryan N. G., Saakian T. A., Chourkina N. P., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXIV. Bromination of Unsaturated Compounds with Complexes Formed Between Bromine and 1,4-bis-Trialkylammonium-2-butenedithalides 29
- Avetisyan A. A., Kagramanian A. A., Nazarian R. G., Melikian G. S.* — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. LXXXVI. Synthesis of δ -Lactones by the Condensation of Acetylacetone with Alkyl Substituted Cyanoacetic Esters 33
- Avetisyan A. A., Tokmajan G. G., Avetisyan I. G.* — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. LXXXIV. A Study of the Bromination Reaction of 2-Functionally Substituted 2-Butene-4-olides 36
- Dovlatian V. V., Chakrian T. O.* — Synthesis of Some γ -Chlorocrotylamino Derivatives of s -Triazines 40
- Arakelian A. S., Dvorianchikov A. I., Guevorkian A. A.* — Addition of α -Chloroethers to 4-Methyl-5,6-dihydro-2H-pyran and Some Questions of Regioselectivity of the Dehydrochlorination and Reaction of the Adducts 44

Short Communications

- Markarian Sh. A., Beylerian N. M.* — On the Photooxidation of Triethylamine by Chloroform 51
- Pogossian M. J., Gukassian P. S., Poladian Ye. A., Mantashian A. A.* — The Regularities of the Products Accumulation in the Stabilized Cool Flame of Propan 53
- Vartanian R. S., Shaginian R. S., Mambreyan Sh. P.* — Synthesis of 1-(2,2-Dimethyltetrahydropyran-4)-1,3-butandione 55
- Kocharian S. T., Karapetian V. Ye., Babayan A. T.* — Participation of α -Naphthacyl Groups in the Stevens Rearrangement 58

Letters to the Editor

- J. P. Egtazarian* — Correction 60