

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 Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մառտիրոսյան, Ի. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. 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. Вартанян, 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

II. ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И УГЛЕВОДОРОДА НА РЕАКЦИЮ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ

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

Институт химической физики АН Армянской, ССР, Ереван

Поступило 13 I 1983

Изучено влияние кислорода и природы углеводорода на процесс превращения халькопирита под воздействием цепных газофазных реакций окисления углеводородов. Процесс изучался при $T=973 \div 1050\text{K}$ в проточных условиях. Полученные данные показывают, что выход основного кислородсодержащего продукта SO_2 сильно тормозится в присутствии углеводорода. Установлены кинетические отличия процесса при замене одного углеводорода другим.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Как было показано в [1], сульфиды металлов, в частности халькопирит, при контактировании с цепной газофазной реакцией окисления природного газа подвергается десульфуризации. Полученные закономерности показывают, что процесс начинается с выделения SO_2 , выход которого со временем резко падает. Далее процесс протекает с образованием H_2S , а SO_2 в продуктах реакции не обнаруживается [2].

В [2] установлено также, что в зависимости от времени контакта, т. е. глубины окисления природного газа, меняется эффективная энергия активации накопления H_2S .

В настоящей работе изучено влияние исходного состава реагирующей газофазной смеси на образование SO_2 и H_2S .

Вначале изучался кислородный обжиг халькопирита. Определялась зависимость выхода SO_2 от парциального давления кислорода в реакторе. С этой целью в реактор подавалась смесь кислорода с аргоном в различных соотношениях. В другой серии экспериментов подавалась смесь углеводорода с воздухом в соотношении $\text{RH} : \text{воздух} = 3 : 1$. Расход углеводородов в опытах составлял $450 \text{ см}^3/\text{ч}$ при $P=89 \text{ кПа}$. В этом случае изучалось влияние цепной реакции окисления углеводородов на превращение халькопирита.

В качестве углеводородов использовались природный газ и бутан. Результаты, полученные при десульфуризации кислородом при различных температурах и скоростях потока, приводятся на рис. 1 и 2. Для сравнения здесь же приводится кривая выделения SO_2 в процессе контактирования цепной газофазной реакции окисления природного газа

с халькопиритом. Давление кислорода во всех случаях (рис. 1) составляло 5,05 кПа. Из приведенных данных видно, что в результате взаимодействия кислорода с сульфидами образуется SO_2 , выход которого уменьшается во времени. Это изменение, очевидно, связано с непрерывным уменьшением содержания серы в образце по ходу процесса десульфуризации.

Изменение температуры от 1007 до 1050 К при постоянных скорости струи ($t_k = 60$ с) и содержании кислорода в смеси с аргоном ($P_{\text{O}_2} = 5,05$ кПа) практически не приводит к изменению выхода SO_2 (рис. 1, кр. 1). Вместе с тем, как было показано в [2], температура существенно влияет на выход H_2S в случае десульфуризации в условиях цепной реакции окисления природного газа. В то же время изменение скорости потока приводит к изменению выхода SO_2 (рис. 1, 2). Существенное влияние на выход SO_2 оказывает также изменение парциального давления кислорода в смеси аргон-кислород. Уменьшение содержания кислорода от 5,05 до 1,06 кПа приводит соответственно к уменьшению выхода SO_2 (рис. 2, кр. 1, 2).

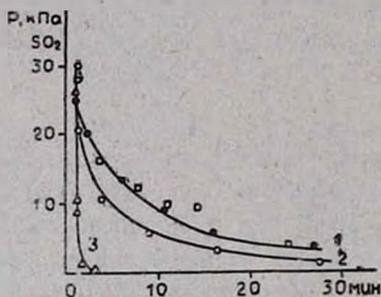


Рис. 1. Кинетика выделения SO_2 при разных температурах и различных временах контакта: 1—при 1007 К, ●—при 1050 К, $t_k = 60$ с, 2—при 1050 К, $t_k = 32,5$ с, 3—при 1050 К, $t_k = 32,5$ с, природный газ: воздух = 3:1.

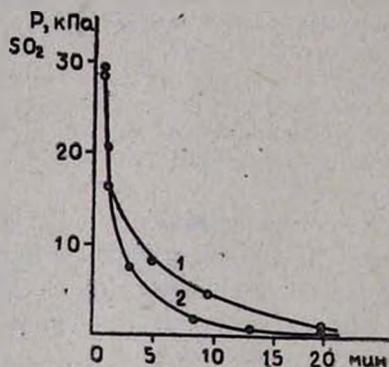


Рис. 2. Влияние концентрации кислорода $T = 1007$ К: 1—при $[\text{O}_2] = 5,05$ кПа, 2—при $[\text{O}_2] = 1,064$ кПа, $t_k = 32,5$ с.

Выделение SO_2 сильно тормозится в условиях цепной реакции (рис. 1, кр. 3), хотя содержание кислорода в исходной смеси в этих опытах составляет 5,05 кПа, т. е. столько, сколько подавалось в процессе кислородного обжига при тех же временах контакта $t_k = 32,5$ с. Остаточный кислород в отходящих газах в условиях цепной реакции при этом составляет 1,46 кПа, что выше, чем содержание O_2 в аргон-кислородной смеси при низкой концентрации кислорода в случае кислородного обжига (рис. 2, кр. 2).

Результаты опытов по превращению сульфидов в атмосфере цепной реакции окисления *n*-бутана приводятся на рис. 3 и 4. Данные, полученные при $t_k = 32,5$ с, показывают, что кривые изменения выходов SO_2 и H_2S аналогичны кривым в случае окисления природного газа [2].

Однако максимальное количество H_2S в данном случае значительно выше.

Важно отметить также, что при переходе от природного газа к *n*-бутану сокращаются время выделения SO_2 при одинаковых условиях и общее количество образовавшегося SO_2 . Таким образом, более легко окисляемый *n*-бутан сильнее влияет на процесс в направлении образования H_2S . Сравнительные данные приводятся в таблице.

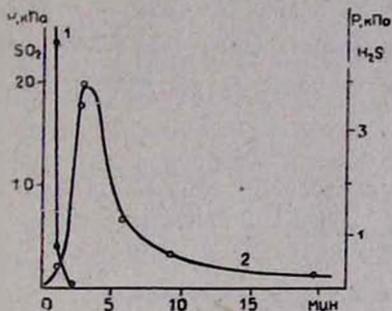


Рис. 3. Кинетика выделения SO_2 и H_2S при $T=973$ К, *n*-бутан : воздух = 3 : 1, $t_k=32,5$ с.

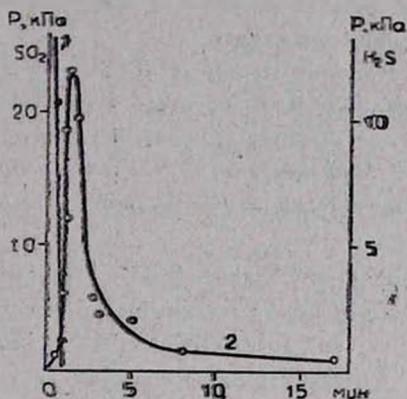


Рис. 4. Кинетика выделения SO_2 и H_2S при $T=1050$ К, *n*-бутан : воздух = 3 : 1, $t_k=32,5$ с.

На основе полученных данных рассчитано отношение выходов H_2S/SO_2 , выделявшихся за время протекания процесса. В случае окисления *n*-бутана эта величина при 973К составляет 1, что \sim в 9 раз превышает значение, полученное при окислении природного газа. Из данных рис. 3, 4 и таблицы следует, что образование H_2S активизируется с повышением температуры. Это можно связать с тем, что при высоких температурах усиливается генерация активных центров—атомов и радикалов, а также ускоряется взаимодействие этих частиц с сульфидами. При этом эффективность процесса увеличивается при переходе от природного газа к более легкоокисляющемуся *n*-бутану.

Таблица

Соотн. RH : воздух	Углеводород (RH)	T, К	$[H_2S]_{max}$	Выход H_2S за время опыта, μPa	Выход SO_2 за время опыта, μPa	Выход H_2S / выход SO_2
3 : 1	пр. газ	973	1,73	5,77	51,8	0,11
	"	1050	4,26	14,33	18,3	0,78
	<i>n</i> -бутан	973	3,99	14,76	14,53	1,01
	"	1050	11,97	22,95	9,52	2,41

ՀԵՂԹԱՑԱԿԱՆ ԳԱԶԱՑԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏՕԿ ՊԻՆԻ
ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ

11. ԱՍԵԱԶՐԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ԹԹՎԱՄԵՆ ԵՎ ԱՍԵԱԶՐԱՆԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԽԱՎԿՊԻՐԻՏԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՎՐԱ

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

Ածխաջրածնի գազաֆազ շղթայական օքսիդացման ուսումնասիրված է ածխաջրածնի բնույթի և թթվածնի աղդեցուկյունը խալկոպիրիտի վրա:

Պրոցեսը տարվել է 973—1050 K շերմաստիճանային տիրույթում շիթային պայմաններում: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ հիմնական թթվածին պարունակող միացություն՝ SO₂-ի առաջացումն արգելակվում է ածխաջրածնի ներկայությամբ: Որոշակի տարբերություններ կան, երբ պրոցեսում մի ածխաջրածինը փոխարինվում է մյուսով:

II. THE INFLUENCE OF OXYGEN AND HYDROCARBONS ON THE
TRANSFORMATION REACTION OF CHALCOPYRITE (CuFeS₂)
IN THE OXIDATION PROCESS OF HYDROCARBONS

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

The influence of oxygen and the nature of hydrocarbons on the transformation process of the solid inorganic compound chalcopyrite during the gas phase oxidation chain reaction of hydrocarbons has been studied. The process has been carried out at a temperature interval of 973—1050 K under flow conditions. It has been shown that the yield of the oxygen containing main product, i. e. sulphur dioxide is strongly lowered in the presence of hydrocarbons. The kinetics of the process differs as one hydrocarbon is replaced by another one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Мантashian, O. M. Ниязян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
2. A. З. Карапетян, O. М. Ниязян, А. А. Мантashian, Арм. хим. ж., 37, 3 (1984).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 76—80, (1984 г.)

541.1+542.943+547.211+542.945.27

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК SO₂ ГАЗА НА ПРОЦЕСС ПРЕВРАЩЕНИЯ
ХАЛЬКОПИРИТА ПРИ КОНТАКТИРОВАНИИ
С ЦЕПНОЙ РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН, А. З. КАРАПЕТЯН, О. М. НИАЗЯН,
А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1983

Изучен процесс превращения сульфидов металлов—халькопирита—при контактировании с цепной газофазной реакцией окисления природного газа в условиях добавок SO₂.

Процесс изучался при $T=1038\text{K}$ и постоянном времени контактирования. Полученные результаты показывают, что серосодержащие продукты реакции H_2S и SO_2 образуются параллельно, по независимым путям. Только небольшая доля H_2S возникает каталитическим путем из SO_2 .

Рис. 2, библиограф. ссылок 5.

В работах [1—3] было показано, что цепная реакция окисления природного газа при контактировании с твердофазными неорганическими соединениями—сульфидами металлов—вызывает их превращения. В этих условиях с заметными скоростями протекают реакции десульфуризации. На примере медного сульфидного концентрата было установлено, что в начале процесса наблюдается выделение SO_2 , выход которого резко падает во времени, затем в продуктах реакции обнаруживается сероводород. Далее выделение SO_2 прекращается, и процесс протекает с образованием только H_2S .

В настоящей работе изучалось влияние добавок SO_2 на процесс. Из литературных данных [4] известно, что в присутствии метана и катализаторов—различных металлов (или их оксидов)— SO_2 может превращаться в H_2S . В связи с этим возникает вопрос о доле образовавшегося этим путем H_2S в условиях исследуемого процесса.

Эксперимент, как и в работах [1—3], проводился в проточных условиях на струевой установке в реакторе из кварцевой трубки ($\alpha=22\text{ мм}$, $V=91,2\text{ см}^3$), в который помещалась кварцевая лодочка с сульфидом. Установка и методика опытов подробно описаны в [2]. Природный газ, воздух, He и SO_2 непрерывно подавались в реактор через смеситель. Концентрацию SO_2 меняли изменением соотношения He и SO_2 . Расходы газов регулировались с помощью реометров. Эксперимент проводился на сульфидном концентрате меди—халькопирите. Процесс изучался при 1038K и постоянном времени контакта ($t_k=11,2\text{ с}$). Давление в реакторе атмосферное, природный газ+воздух+(He+ SO_2). Соотношение природного газа к воздуху во всех опытах 3:1. Сумма парциальных давлений He и SO_2 поддерживалась постоянной— 80 кПа .

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые изменения парциальных давлений SO_2 (кр. 1) и H_2S (кр. 2) в процессе без добавок SO_2 . Кривая 3—выход H_2S при максимальной добавке SO_2 . Как видим, в результате добавки SO_2 происходит увеличение содержания H_2S . Кривая изменения парциального давления H_2S в реакторе во времени отличается теперь тем, что ее максимум выше и смещен влево, к началу процесса. Однако при максимальной добавке SO_2 общее количество выделившегося H_2S за все время превращения превышает количество в процессе без добавок всего лишь в 1,75 раз. Между тем, если бы SO_2 полностью превращался в H_2S , это соотношение должно было составить 3,25. В процессе без добавок SO_2 выход H_2S во времени уменьшается и приближается к нулю. При этих временах выход H_2S в случае добавок SO_2 тоже минимален и составляет несколько Па. В дальнейшем выход H_2S во времени остается неизменным. Вероятно, это минимальное количество H_2S образуется из SO_2 с самого начала на всем протяжении процесса по каталитическому пути.

Указанная зависимость наблюдается при всех изученных добавках (рис. 2). Интересно, что при добавках SO_2 в 3,16 кПа (кр. 3) общее количество образовавшегося H_2S мало отличается от количества, выделившегося в процессе без добавок: отношение площадей кривых 3 и 2 составляет 1,06. В то же время, если бы добавленное количество SO_2 полностью превращалось в H_2S , то концентрация последнего должна была бы измениться в 2 раза. Из данных рис. 2 видно, что с увеличением добавки SO_2 увеличивается доля образовавшегося H_2S из SO_2 .

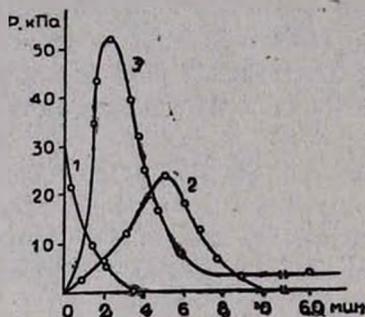


Рис. 1. Кинетика выделения H_2S и SO_2 при $T=1038$ К: 1 — SO_2 , 2 — H_2S без добавок SO_2 , 3 — H_2S при добавке SO_2 в количестве 7,23 кПа.

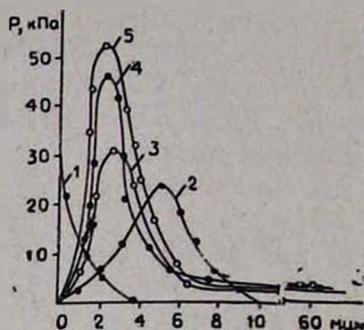
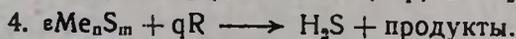
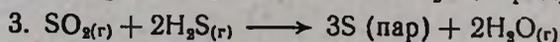
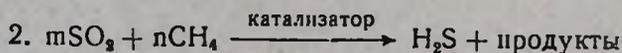


Рис. 2. Кинетика выделения серо-содержащих газообразных продуктов: 1 — SO_2 , 2 — H_2S без добавок SO_2 , 3, 4, 5 — H_2S при добавках SO_2 в количествах 3,16; 5,58; 7,23 кПа.

О том, что только небольшая доля SO_2 в условиях эксперимента превращается в H_2S , свидетельствуют также данные, полученные в других опытах. По ходу процесса в отдельном эксперименте на разных стадиях прекращалась и снова возобновлялась подача SO_2 . Симбатно этому наблюдалось изменение концентрации H_2S . Однако в условиях, когда образования H_2S не происходит непосредственно из сульфида, концентрация H_2S в отходящих газах низкая, несмотря на достаточно высокие концентрации добавленного SO_2 (рис. 2).

Опыты показали, что добавки SO_2 реагируют с H_2S в реакторе и, в особенности, при выходе из реактора с образованием серы. В результате коммуникации на выходе реактора и свободные объемы покрываются серой. Это связано с тем, что эффективность образования серы при взаимодействии SO_2 и H_2S увеличивается с понижением температуры [5].

Для обсуждения общих закономерностей процесса можно рассмотреть схему, учитывающую возможные макростадии образования и расходования SO_2 и H_2S .



где R — радикалы, вызывающие превращения сульфидов.

Первая стадия предусматривает образование SO_2 в результате непосредственного взаимодействия кислорода с сульфидом. Стадия (2) учитывает возможность превращения SO_2 в H_2S в присутствии метана и катализатора—твердой фазы (сульфидов металлов или их оксидов). Стадией (4) «формально» представлено превращение сульфидов в H_2S при взаимодействии с радикалами, образующимися в цепной реакции. Здесь не делаются попытки детализировать и конкретизировать механизм каждой из этих стадий.

С учетом всех стадий скорость накопления H_2S представится следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial [\text{H}_2\text{S}]}{\partial t} + K_2 [\text{SO}_2]^m [\text{CH}_4]^n - K_3 [\text{SO}_2] [\text{H}_2\text{S}]^2 + K_4 [\text{R}]^q [\text{ReS}]^r$$

Если в системе образование H_2S обусловлено только каталитическим превращением SO_2 и цепная реакция никакого воздействия на процесс не оказывает, то скорость накопления этого продукта будет определяться стадиями (2) и (3). В этом случае скорость образования H_2S , равная скорости стадии (2), будет меняться соответственно изменению концентрации SO_2 . Экспериментальные данные показывают, что концентрация SO_2 по ходу процесса непрерывно уменьшается (рис. 1, 2). Можно отметить, что такое уменьшение имеет место и в процессе кислородного обжига [3] в отсутствие природного газа.

В связи с этим, согласно уравнению

$$V_2 = K_2 [\text{SO}_2]^m [\text{CH}_4]^n,$$

концентрация H_2S должна была уменьшаться, однако она, наоборот, увеличивается во времени и проходит через максимум (рис. 1 и 2). Стадия же (3) будет приводить лишь к уменьшению концентрации H_2S .

В установившемся стационарном режиме, когда скорости стадий (2) и (3) станут равными,

$$K_2 [\text{SO}_2]^m [\text{CH}_4]^n = K_3 [\text{SO}_2] [\text{H}_2\text{S}]^2$$

откуда

$$[\text{H}_2\text{S}] = \left(\frac{K_2}{K_3} [\text{CH}_4]^n [\text{SO}_2]^{m-1} \right)^{1/2}$$

При $m = 1$ $[\text{H}_2\text{S}]$ не будет зависеть от концентрации SO_2 ,

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{K_2}{K_3} [\text{CH}_4]^{n/2}$$

Такая картина наблюдается в опытах с добавками SO_2 при больших временах, когда образование H_2S из сульфида практически кончилось (рис. 2). В этих условиях H_2S образуется, очевидно, только по каталитическому пути из добавленного SO_2 . При этом независимо от добавленного количества SO_2 концентрация H_2S остается неизменной.

Наблюдаемое на опыте возрастание концентрации H_2S можно было бы объяснить тем, что по ходу процесса, симбатно уменьшению концентрации SO_2 возрастает активность катализатора. Однако экспе-

риментальные данные показывают, что при выключении подачи SO_2 в реактор снижается концентрация H_2S , а при возобновлении подачи даже в тех случаях, когда в системе не обнаруживается SO_2 , образующегося из сульфида, концентрация H_2S возрастает до прежнего значения. Это означает, что каталитическая активность твердой фазы остается практически неизменной.

Совокупность полученных результатов показывает, что основное количество H_2S в изученном процессе образуется параллельно SO_2 по независимому пути, в результате воздействия цепной газофазной реакции на сульфида.

ՄՄՄԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽԱԼԿՊԻՐԻՏԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ ԲՆԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻ ՇԵՍ ԿՈՆՏԱԿՏԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ց. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ա. Զ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԱԶՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՏՈՒԶԱԿՅԱՆ
և Ա. Է. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ծծմբային գազի ազդեցությունը մետաղների սուլֆիդների (խալկոպիրիտի) փոխարկման պրոցեսի վրա բնական գազի գազաֆազ շղթայական-օքսիդացման ռեակցիայի հետ կոնտակտի պայմաններում: Պրոցեսի ուսումնասիրությունը կատարված է կոնտակտի հաստատուն ժամանակամիջոցի (11,2 վրկ) և ջերմաստիճանի (1038 K) պայմաններում:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ ռեակցիայի պրոցեսում ծծմբաջրածինը և ծծմբային գազը գոյանում են ղուգահեռ, իրարից անկախ: Ծծմբաջրածինը մասամբ գոյանում է նաև ծծմբային գազից կատալիտիկ ճանապարհով:

THE INFLUENCE OF SULPHURDIOXIDE ON THE TRANSFORMATION PROCESS OF CHALCOPYRITE IN CONTACT WITH THE CHAIN OXIDATION REACTION OF NATURAL GAS

G. Ts. VARDERESSIAN, A. Z. KARAPETIAN, O. M. NIAZIAN,
A. A. GYULZADIAN and A. A. MANTASHIAN

The transformation process of chalcopyrite (CuFeS_2) in contact with the gas phase chain reaction of oxidation of natural gas has been studied in the presence of sulphur dioxide.

The process has been studied at 1038 K and a constant time of contact ($t_k = 11,2 \text{ sec}$). The results obtained show that hydrogen sulphide and sulphur dioxide are formed simultaneously, but independently. However, a small amount of hydrogen sulphide is generated from sulphur dioxide catalytically.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
2. А. З. Карпетян, О. М. Ниазян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 37, 3 (1984).
3. А. З. Карпетян, О. М. Ниазян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 37, 73 (1984).
4. Е. М. Некрич, Ж. хим. пром., № 3, 33 (161) (1980).
5. P. ter, G. Woy, Chemic—Ingenieur—Technik, 41, 1 (1969).

КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРУЕМОЙ НАФТЕНАТОМ МЕДИ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН,
Н. Л. СААКЯН, В. А. КОСТАНДЯН, Г. Г. МАРДЖАНЯН
и Г. Г. АРУНЯНЦ

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

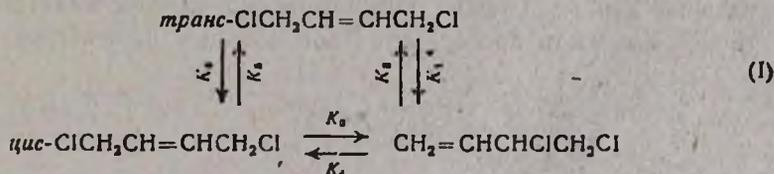
Поступило 28 I 1983

Исследована кинетика катализируемой нафтенатом меди изомеризации *цис*- и *транс*-1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен. Найдены значения констант скоростей и константы равновесия процесса изомеризации дихлорбутенов. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является реакция изомеризации *транс*-1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 5.

Катализируемая нафтенатом меди изомеризация 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) является одной из стадий промышленного способа получения хлоропрена из бутадиена, поэтому изучение ее кинетики имеет важное практическое значение.

Согласно [1], изомеризация в присутствии двуххлористой меди протекает по следующей схеме:



Целью настоящей работы являлось исследование кинетики катализируемой нафтенатом меди изомеризации *цис*- и *транс*-1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1. Проверка воспроизводимости экспериментальных данных (табл. 1) проводилась по критерию Кохрена [2].

Таблица 1

Концентрация *транс*-, *цис*-1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 после завершения реакции в интервале 100—160°

Температура, °С	Концентрация, моль/л				
	<i>транс</i> -1,4-ДХБ-2	<i>цис</i> -1,4-ДХБ-2	3,4-ДХБ-1 при трех параллельных опытах		
			1	2	3
100	6,53	2,60	0,47	0,50	0,65
120	6,00	2,40	1,20	0,66	0,98
140	5,80	2,00	1,93	1,40	2,30
160	5,55	1,53	2,52	2,41	2,61

Расчеты показали, что для 95% доверительной вероятности, при соответствующем количестве оценок дисперсий и числе степеней свободы, измерения на лабораторной установке можно считать воспроизводимыми, а оценки дисперсий—однородными.

В предположении, что реакции по всем маршрутам схемы I первого порядка [1], уравнения, описывающие процесс, имеют следующий вид:

$$\frac{dX_1}{dt} = -(K_1 + K_6)X_1 + K_5X_2 + K_2X_3 \quad (1)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = K_6X_1 - (K_5 + K_3)X_2 + K_4X_3 \quad (2)$$

$$\frac{dX_3}{dt} = K_1X_1 + K_3X_2 - (K_4 + K_2)X_3 \quad (3)$$

$$K_i + K_i^0 \cdot \exp(-E_i/RT), \quad i = \overline{1, 6} \quad (4)$$

где X_1 , X_2 и X_3 — концентрации *транс*-1,4-ДХБ-2, *цис*-1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1, соответственно, моль/л; K_i^0 , E_i — предэкспоненциальный множитель и энергия активации константы скорости i -ой реакции схемы I, соответственно, мин⁻¹. ккал/моль; T — температура, К.

Для оценки параметров, входящих в уравнения (1—3), по экспериментальным данным необходимо в первую очередь выбрать критерий, характеризующий степень совпадения результатов расчета и экспериментальных данных. Оценка параметров сводилась к минимизации квадратичной формы в пространстве оцениваемых параметров:

$$\min \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^J \sum_{n=1}^N (X_{nj}^{\text{эксп}} - X_{nj}^{\text{расч}})^2; \quad (j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N}) \quad (5)$$

где X_{nj} — концентрация j -го выходного компонента при n -ом эксперименте.

Минимизация величины целевой функции (5) проводилась численно, методами поиска экстремума многих переменных.

Учитывая многоэкстремальный характер целевой функции, возможность наличия на ее поверхности оврагов, а также многомерность области поиска, для минимизации целевой функции (5) был использован комбинированный метод сканирования и наискорейшего спуска [3].

Метод сканирования был применен для предварительного установления границ областей «притяжения» локальных экстремумов, после чего с помощью метода наискорейшего спуска измерялась точная «глубина» каждого экстремума.

Найденные значения констант скорости процесса изомеризации дихлорбутенов в интервале 100—160° приведены в табл. 2.

Определялась также зависимость констант скоростей отдельных реакций схемы I от температуры, для чего использовались результаты определения оценок констант при различных температурах.

Таблица 2

Константы скорости изомеризации дихлорбутенов в интервале температур 100—160.

T, °C	K, мин ⁻¹					
	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
100	8,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³	5,3·10 ⁻³	9,4·10 ⁻³	4,0·10 ⁻³
120	4,2·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	2,0·10 ⁻³	7,6·10 ⁻³	2,9·10 ⁻²	1,1·10 ⁻²
140	6,4·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	8,9·10 ⁻²	1,7·10 ⁻²	6,5·10 ⁻¹	2,3·10 ⁻¹
160	8,0·10 ⁻³	3,5·10 ⁻²	6,3·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	8,8·10 ⁻¹	2,5·10 ⁻¹

Значения найденных величин энергий активации и предэкспоненциальных множителей приведены в табл. 3.

Таблица 3

Величины энергий активаций и предэкспоненциальных множителей

l	1	2	3	4	5	6
E _l , ккал/моль	11,63	17,44	22,28	6,99	23,95	21,74
K _l ⁰ , мин ⁻¹	8,22·10 ³	3,21·10 ⁷	8,78·10 ⁹	0,76·10 ²	1,44·10 ¹²	3,94·10 ¹⁰

На рисунке приведены рассчитанные кинетические кривые и соответствующие им экспериментальные точки образования 3,4-ДХБ-1. При этом погрешность аппроксимации не превышает уровень ошибки эксперимента и составляет в среднем 3—4%. Поэтому дальнейшее уточнение значений кинетических констант не проводилось.

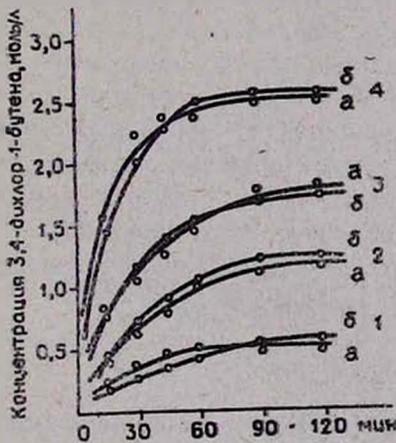
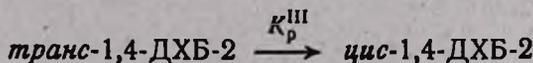
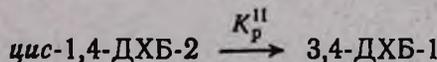
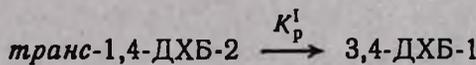


Рис. Экспериментальные (а) и расчетные (б) кинетические кривые образования 3,4-дихлор-1-бутена изомеризацией 1,4-дихлор-2-бутена при различных температурах. Концентрация катализатора 1 вес. % по 1,4-дихлор-2-бутену. 1 — 100, 2 — 120, 3 — 140, 4 — 160°C.

На основании полученных констант скоростей реакций были определены значения констант равновесия по маршрутам:



Определены также зависимости констант равновесия от температуры (табл. 4), имеющие следующий вид:

$$\ln K_p^I = 8,27 + 2922,66 \cdot T^{-1} \quad (6)$$

$$\ln K_p^{II} = 18,64 - 7697,303 \cdot T^{-1} \quad (7)$$

$$\ln K_p^{III} = -3,767 + 1107,902 \cdot T^{-1} \quad (8)$$

Таблица 4

Константы равновесия по маршрутам					
T, °C	100	110	120	130	140
K_p^I	0,65	0,52	0,43	0,36	0,30
K_p^{II}	0,14	0,24	0,39	0,64	1,01
K_p^{III}	0,45	0,42	0,39	0,36	0,34

Анализ значений найденных констант показывает, что изомеризация *транс*-1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 является более медленной реакцией, чем изомеризация *цис*-1,4-ДХБ-2 в *транс*-1,4-ДХБ-2 и *цис*-1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1.

Обратная изомеризация, т. е. превращение 3,4-ДХБ-1 в *транс*-1,4-ДХБ-2, происходит также быстро, и лимитирующей стадией процесса является изомеризация *транс*-1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1, чем и объясняется преимущественное содержание *транс*-1,4-ДХБ-2 в реакционной смеси в результате изомеризации дихлорбутенов (табл. 1).

Кроме того, величина энергии активации (E_2) изомеризации 3,4-ДХБ-1 в *транс*-1,4-ДХБ-2 в пределах точности оценки совпадает с соответствующим значением, найденным в работе [4] (19,8 ккал/моль), что является дополнительным доказательством правомочности полученных результатов. Сделанный вывод о лимитирующей стадии не противоречит предположению об образовании промежуточного комплекса π -аллильного типа [5] между дихлорбутеном и катализатором. Изученная нами реакция расширяет круг примеров подобных механизмов.

Экспериментальная часть

Смесь 6,0 г 1,4-ДХБ-2, 1,0 вес. % (по 1,4-ДХБ-2) раствора нафтена-та меди в уайт-спирите, содержащем 5% Си, перемешивали в стеклянной колбе с рубашкой при 100—160°. Через 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители—апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W).

Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ ЕС-1033 на алгоритмическом языке P/L.

1,4-ԴԻԲԼՈՐ-2-ՐՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻԲԼՈՐ-1-ՐՈՒՏԵՆԻ ՊՂՆՁԻ ԼԱՅՏՆԱՏՈՎ
ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ ԻՉՈՄԵՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ,
Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԴՅԱՆ, Գ. Դ. ՍԱՐԶԱՆՅԱՆ և Գ. Գ. ԱՐՈՒՆՅԱՆՑ

Ուսումնասիրված է ցիս-և տրանս-1,4-դիբլոր-2-բուտենները 3,4-դիբլոր-1-բուտենի պղնձի նաֆտենատով կատալիզվող իզոմերման ռեակցիայի կինետիկան: Գտնված են դիբլորբուտենների իզոմերման ռեակցիայի արագությունների և հավասարակշռության հաստատունների արժեքները: Պարզված է, որ պրոցեսի որոշիչ ստադիան հանդիսանում է տրանս-1,4-դիբլոր-2-բուտենը 3,4-դիբլոր-1-բուտենի իզոմերման ռեակցիան:

THE ISOMERIZATION REACTION KINETICS OF
1,4-DICHLORO-2-BUTENE TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE
CATALYZED BY CUPRIC NAPHTHENATE

G. T. MARTIROSSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN,
N. L. SAAKIAN, V. A. KOSTANDIAN, G. S. MARJANIAN and G. G. ARUNIANTS

The kinetics of the isomerization reaction of *cis*- and *trans*-1,4-dichloro-2-butenes to 3,4-dichloro-1-butene catalyzed by cupric naphthenate has been studied.

The rate and equilibrium constants of dichlorobutene isomerization reaction have been determined. It has been found that the isomerization reaction of *trans*-1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene is the limiting stage of the process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. I. Besozzi, W. H. Taylor, The Commercial Production of Chloroprene via Butadiene, Am. Chem. Soc., New-York Meeting August 27 September, 1, 1972: p. E15.
2. И. Г. Зедгунидзе, Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем, Изд. «Наука», М., 1976, стр. 389.
3. А. И. Бояринов, В. В. Кафаров, Методы оптимизации в химической технологии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 564.
4. Т. Ф. Овчинникова, Н. А. Симанов, С. И. Крюков, Изомеризация 3,4-дихлор-1-бутена в 1,4-дихлор-2-бутен. Основной органический синтез и нефтехимия, Межвузовский сб. научн. трудов, Ярославль, вып. 8, 1977, стр. 23—27.
5. G. Henkel-Oltve, J. Organometal. chem., 29, 307 (1971).

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.92+546.681+6558

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и ТЬЕН-ЧАН КИМ

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XII 1982

Для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств платины применен основной краситель кристаллический фиолетовый. Найдены оптимальные условия экстракции, область подчиняемости основному закону фотометрии. Установлены среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения и отношение компонентов в извлекаемом нонном ассоциате. Изучены устойчивость экстрактов во времени и влияние различных ионов на избирательность экстракции платины. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения платины в катализаторах и рудах.

Ранее для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств платины применялись производные алтипирина [1—6].

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 7.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия хлоридного и бромидного анионных комплексов платины (IV) с кристаллическим фиолетовым (КФ) с целью выяснения возможности применения образующихся соединений для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств платины.

Исходный раствор платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в царской водке (или в смеси HBr и HNO₃) с последующим удалением NO₂ выпариванием с разбавленной HCl [7] или HBr. Растворы платины меньшей концентрации готовили разбавлением исходного в HCl или HBr. Использовали водный раствор кристаллического фиолетового (ч. д. а). Равновесные значения pH водной фазы контролировали потенциометром ЛПУ-01, стеклянным электродом. Значения оптической плотности измеряли спектрофотометром СФ-4А.

Результаты и их обсуждение

При выборе экстрагента испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. Оказалось, что трихлорэтилен, тетрагидрофуран, бензол и его гомологи практически не экстрагируют хлор- и бромплатинаты, а также простую соль красителя. Данные по другим экстрагентам приведены в табл. 1.

На основании данных табл. 1 предпочтение было отдано смеси дихлорэтан-CCl₄ с соотношением 2:3 для хлорплатината КФ и 3:7 для бромплатината КФ, поскольку они обеспечивают высокое значение оп-

тической плотности экстрактов исследуемых соединений и минимальную величину холостых экстрактов. Спектры поглощения экстрактов образующихся хлор- и бромплатинатов КФ и простой соли красителя имеют максимум при 590 нм (рис. 1), что говорит об образовании ионного ассоциата. Для определения оптимальных условий экстракционно-фотометрического определения платины изучена зависимость оптической плотности дихлорэтан-тетрахлоруглеродных экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 0,0—4,0 (рис. 2) (значения рН созданы с помощью H_2SO_4).

Таблица 1

Результаты, полученные при экстракции хлор- и бромплатинатов КФ органическими растворителями $[Pt^{IV}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; рН 1,0; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $[КФ] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda = 590$ нм. $V_a = V_{орг} = 10$ мл; $l = 1$ см.

A_0 — оптическая плотность холостого экстракта, A — оптическая плотность экстракта ионного ассоциата

Экстрагент	Объемн. отношение	Среда — $H_2SO_4 + NaX$			
		X = Cl		X = Br	
		A_0	A	A_0	A
Изоамиловый спирт	—	>2,00	0,00	>2,00	0,00
Хлороформ	—	>2,00	0,00	>2,00	0,00
Дихлорэтан — трихлорэтилен	1:9	0,02	0,40	0,10	0,69
	2:8	0,15	0,90	0,31	0,99
	3:7	0,38	0,92	0,75	0,95
	4:6	0,77	1,13	—	—
	5:5	1,90	1,13	—	—
Дихлорэтан — CCl_4	1:9	0,02	0,03	—	—
	2:8	0,07	0,12	0,07	0,22
	3:7	0,11	0,68	0,12	0,88
	4:6	0,15	1,18	0,41	1,16
	5:5	0,35	1,15	1,60	0,93
	6:4	1,20	1,20	—	—
Дихлорэтан — гексан	1:9	0,00	0,00	0,00	0,00
	2:8	0,00	0,08	0,00	0,10
	3:7	0,00	0,13	0,02	0,26
	4:6	0,06	0,76	0,08	0,41
	5:5	0,15	1,00	0,10	0,75

Как видно из рис. 2, при повышении рН от 0,0 до 1,0 увеличиваются значения A и A_0 , при дальнейшем же повышении рН значение A_0 сильно возрастает, вследствие чего значение A падает. Поэтому в качестве оптимального выбрано значение рН 1,0, при котором обеспечиваются максимальная величина оптической плотности экстрактов ионных ассоциатов и минимальное значение холостого экстракта.

Максимальное извлечение ионных ассоциатов платины с КФ в органическую фазу в зависимости от концентрации хлорид- и бромид-ио-

нов имеет место при $1 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-2}$ М и $1 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-3}$ М, соответственно, а для красителя — $6 \cdot 10^{-5} + 1,5 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракционное равновесие достигается через 40 с и значение оптической плотности экстрактов остается постоянным в течение 15 мин. Фактор извлечения хлор- и

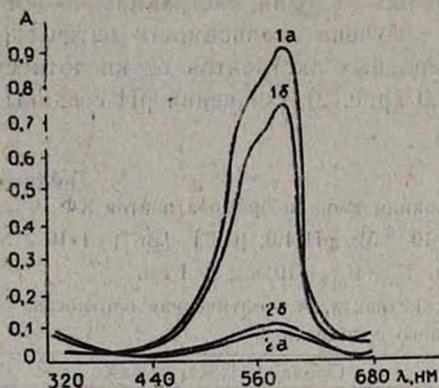


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов хлор (1а) и бром-(1б) платинов, хлорида (2а) и бромида (2б) КФ. $[Pt^{IV}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; рН 1,0; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $[КФ] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $l = 1$ см.

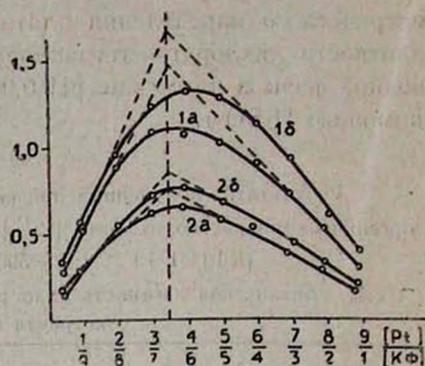


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов хлор-(1а) и бром-(1б) платинов, хлорида (2а) и бромида (2б) КФ. $[Pt^{IV}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $[КФ] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda = 580$ н.м; $l = 1$ см.

бромплатинов КФ в установленных оптимальных условиях определен методом многократного экстрагирования и равен 96,5% для хлороплатината и 82,5% для бромплатината. Фактор извлечения хлор- и бромплатинов в отсутствие КФ составляет 3,5%. В экстрактах при стоянии наблюдается выпадение хлор- и бромплатинов КФ, вследствие чего оптическая плотность экстрактов соединений падает во времени, поэтому окраску экстрактов стабилизировали, добавляя ацетон. Неустойчивость экстрактов соединений во времени следует объяснить тем, что ассоциаты переходят в органический слой недостаточно сольватированными и поэтому быстро выпадают в виде твердой фазы. В пользу правильности этого предположения говорит тот факт, что при добавлении к экстракту соединения растворителей с более высокой диэлектрической проницаемостью, таких, как ацетон, этиловый и изопропиловый спирты, диметилформамид, оптическая плотность и устойчивость экстрактов увеличиваются. В пользу того, что перечисленные растворители способствуют дегидратации с образованием более устойчивого и интенсивно поглощающего сольвата, говорит следующий факт: добавление этих растворителей в малом количестве (1—2 мл) приводит к помутнению экстрактов в результате выделения мелкодисперсных частиц воды, легко отделяемой центрифугированием или прибавлением водопоглощающих веществ. Проверен также эффект Тиндаля до и после добавления ацетона. До добавления эффект был положительным, после добавления — отрицательным, что говорит о гомогенности экстракта. Необходимое количество ацетона определено экспериментальным путем. Значение оптической плотности при этом остается постоянным в течение 72 ч.

Диапазон определяемой концентрации платины $0,04 \div 5,00$ $\mu\text{кг/мл}$ ($Sr = 0,09 \div 0,02$) в случае хлорплатината КФ и $0,04 \div 2,40$ $\mu\text{кг/мл}$ ($Sr = 0,10 \div 0,5$) в случае бромплатината КФ. Средние значения кажущегося коэффициента молярного погашения экстрактов хлор- и бромплатинатов КФ рассчитаны по данным градуировочных графиков и равны $(2,20 \pm 0,07) \cdot 10^5$ и $(1,80 \pm 0,08) \cdot 10^5$, соответственно, что превышает приведенные в литературе данные [1—6]. Соотношение реагирующих компонентов ($Pt : K\Phi = 1 : 2$) в образующихся соединениях определяли методами Асмуса (рис. 3), изомолярных серий (рис. 4) и сдвига равновесия.

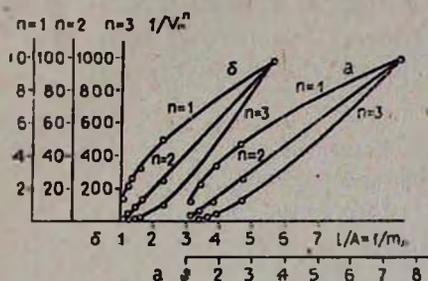


Рис. 3. Определение соотношения реагирующих компонентов ($Pt^{IV} : K\Phi$) в экстрактах хлор-(а) и бром-(б) платинатов КФ методом прямой линии Асмуса. $[Pt^{IV}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\lambda = 590$ н.м.; $l = 1$ см.

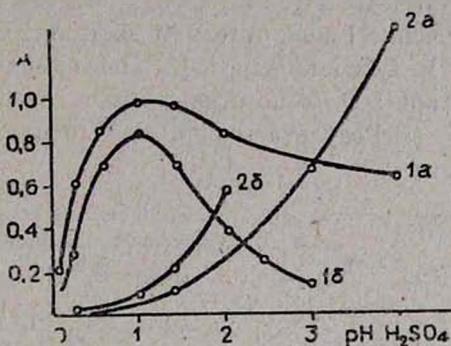


Рис. 4. Изомолярные диаграммы системы хлорплатината КФ (1а, 2а) и бромплатината КФ (1б, 2б). 1 — $[Pt^{IV}] + [K\Phi] = 10^{-4}$ М, 2 — $[Pt^{IV}] + [K\Phi] = 5 \cdot 10^{-5}$ М. pH 1,0; $[Cl^-] = [Br^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\lambda = 590$ н.м.; $l = 0,3$ см.

Число галогенид-ионов в экстрагирующихся соединениях определялось следующим образом: 20 экстрактов выпаривали для удаления органического растворителя, полученный остаток растворяли в H_2SO_4 , проводили цементацию платины (IV) и освобождающиеся галогенид-ионы оттитровывали амперометрически раствором $AgNO_3$. Было установлено, что в изучаемых системах экстрагируются гексагалогеноплатинаты КФ. Данные об избирательности экстракции платины кристаллическим фиолетовым приведены в табл. 2.

Определению мешают равные количества Hg^{II} , Au^{III} , Pd^{II} и NO_3^- . На основании результатов исследования была разработана методика определения платины в катализаторах и рудах.

Ход анализа

Навеску тонкоизмельченного образца (1,00 г) переносят в 100 мл коническую колбу, смачивают 2—3 мл воды, добавляют 10 мл смеси кислот (9 мл конц. $HCl + 1$ мл конц. HNO_3 или 9 мл конц. $HBr + 1$ мл конц. HNO_3) и выпаривают до объема в 2—3 мл. Охлаждают раствор, прибавляют новую порцию смеси кислот. В случае применения смеси $HCl + HNO_3$ эту операцию повторяют 5—6 раз, а в случае применения смеси $HBr + HNO_3$ — 15—20 раз для полного разложения пробы. Раствор упаривают до влажных солей, прибавляют 20 мл 0,2 М HCl (или

НВг). нагревают до кипения, фильтруют (красная лента) в стакан емкостью 250 мл. Промывают остаток на фильтре горячей 0,2 М НСl (или НВг), выпаривают фильтрат на водяной бане до влажных солей, остаток обрабатывают 5 мл горячей 0,1 М НСl (или НВг), переносят раствор в 25 мл мерную колбу и доводят до метки 0,1 М раствором НСl (или НВг). Аликвот (0,5÷2 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл 0,05 М Н₂SO₄, 10 мл 0,01 М КСl (КВг), 1,0 мл 1·10⁻³ М КФ, воду (до общего объема 10 мл) и 5 мл смеси дихлорэтан-ССl₄ (2 : 3). В случае экстракции бромплатината КФ применяют 5 мл смеси дихлорэтан-ССl₄ (2 : 7). Образующиеся ионные ассоциаты экстрагируют в течение 1 мин, отделяют экстракт, к нему добавляют 5 мл ацетона и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность экстракта при 590 нм по отношению к соответствующему холостому экстракту.

Результаты определения платины приведены в табл. 3.

Таблица 2

Допустимые количества элементов при экстракционно-фотометрическом определении
 10 мкг Pt^{IV}/10 мл [Сl⁻] = [Вг⁻] = 10⁻³ М;
 [КФ] = 10⁻⁴ М. рН 1,0

Элемент (Э)	Соотношение Э : Pt	
	хлорплатинат КФ	бромплатинат КФ
Mg	4,0·10 ⁴	8,0·10 ⁴
Cd	1,8·10 ⁴	2,7·10 ⁴
Zn	1,2·10 ⁴	2,3·10 ⁴
Al	1,1·10 ⁴	1,1·10 ⁴
Co ^{II}	6,8·10 ³	8,5·10 ³
Fe ^{III}	3,6·10 ³	7,2·10 ³
Mn ^{II}	1,2·10 ³	4,8·10 ³
Ni ^{II}	8,5·10 ³	1,7·10 ³
Cu ^{II}	6,3·10 ³	1,2·10 ³
Og ^{VIII}	2,0·10 ³	1,2·10 ³
Ce ^{IV}	1,4·10 ³	2,8·10 ³
Rh ^{III}	1,0·10 ³	2,9·10 ³

Таблица 3

Результаты определения платины в катализаторах и рудах в виде хлорплатината (I) и бромплатината (II) КФ n=6; p=0,95

Соединение	Образец	Содержание Pt в образцах, %	Найдено Pt, % (x)	$\bar{x} \pm \frac{t_p \bar{s}}{\sqrt{n}}$	Sr
I	Катализатор № 1	0,100	0,104	0,104 ± 0,003	0,03
	№ 2	0,200	0,210	0,210 ± 0,003	0,01
II	Катализатор № 1	0,100	0,100	0,100 ± 0,002	0,02
	№ 2	0,200	0,197	0,197 ± 0,003	0,02
	Полиметаллич. руда	0,390	0,380	0,380 ± 0,020	0,04

ՊԼԱՏԻՆԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ
ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆԻՇԱԿԱԳՈՒՅՆՈՎ

Ե. Ն. ՉՈՎՍԵՓՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և ՏԵՆ ՉԱՆ ԿԻՄ

Պլատինի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիական որոշման համար կիրառվել է բյուրեղային մանիշակագույնը: Գտնված են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, դուրս է բերված մարման մոլյար գործակցի միջին արժեքը և կոմպոնենտների հարաբերությունը էքստրակտվող իոնական ասոցիատում: Ուսումնասիրված է էքստրակտների կայունությունը կախված ժամանակից և տարբեր իոնների ազդեցությունը պլատինի էքստրակցիայի ընտրողականության վրա:

Մշակվել է կատալիզատորներում և հանքերում պլատինի միկրոգրամային էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրիական որոշման եղանակ:

EXTRACTIVE-ABSORPTIONOMETRIC DETERMINATION OF
MICROGRAM AMOUNTS OF PLATINUM WITH
CRYSTALLINE VIOLET

E. N. OVSEPIAN, J. A. MIKAELIAN and TEN CHAN KIM

Crystalline violet was used for the determination of microgram amounts of platinum.

Extraction optimal conditions and limits of obeying the fundamental law of photometry have been established, as well as the mean value of the molar extinction coefficient and the ratio of the components in the ionic associate to be extracted have been derived. The stability of the extracts depending on time and the influence of various ions upon the selectivity of the extraction of platinum have been investigated. An extractive-absorptionometric method has been developed for the determination of $PtCl_6$ -ions on catalysts and in ores.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Ducret, H. Maurel, Anal. Chim. Acta, 21, 79 (1959).
2. А. Т. Пилипенко, П. Ф. Ольхович, Укр. хим. ж., 34, 1, 83 (1968).
3. А. Т. Пилипенко, П. Ф. Ольхович, Укр. хим. ж., 34, 4, 397 (1968).
4. В. К. Акимов, А. И. Бусев, Зав. лаб., 38, 1, 3 (1972).
5. В. К. Акимов, И. А. Емельянова, А. Н. Бусев, ЖАХ, 28, 12, 246 (1971).
6. В. Н. Данилова, С. Л. Лисиченко, ЖАХ, 24, 7, 1061 (1969).
7. П. П. Корстелев, Приготовление растворов для химико-аналит. работ, Изд. «Химия», 1962.

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И РТУТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУРЬМЫ В КАЧЕСТВЕ ПОГЛОТИТЕЛЯ РТУТИ

Р. А. МЕГРОЯН и А. А. КОЧАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 7 I 1983

Разработан метод микроопределения углерода, водорода и ртути в органических соединениях с использованием в качестве поглотителя ртути мелкозернистой сурьмы. Абсолютная точность определения углерода, водорода и ртути $\pm 0,1-0,25\%$.

Табл. 3, библиографические ссылки 6.

При элементном анализе ртутьорганических соединений в качестве поглотителя ртути до последних лет применялись золото [1, 2], серебро [3] и металлический висмут [4].

Учитывая, что сурьма находится в той же группе периодической системы, что и висмут, можно было предположить, что этот более дешевый и доступный металл может быть использован в качестве поглотителя ртути. Известно, что металлическая сурьма при обычной температуре как на воздухе, так и в кислородной среде не окисляется и не реагирует с водяными парами [5].

В настоящей работе разработан метод совместного микроопределения углерода, водорода и ртути в органических соединениях с применением сурьмы. Как видно из табл. 1, металлическая сурьма, действительно, поглощает ртуть при комнатной температуре. Результаты микроопределения углерода, водорода и ртути с применением сурьмы приведены в табл. 2.

Таблица 1
Результаты определения ртути в ртутьсодержащих веществах

Вещество	Навеска, мг	Ртуть, %		
		вычислено	найдено	разница
HgO	4,240	92,61	92,67	+0,06
	4,380		92,47	-0,14
Hg(NO ₃) ₂	4,160	58,55	58,65	+0,10
	4,450		58,56	+0,01

Преимущество предложенного метода заключается в замене дорогостоящих металлов золота и серебра металлической сурьмой. Значительно упрощена техника выполнения анализа. Увеличен срок службы одного наполнения поглотителя ртути по сравнению с золотом и висмутом. Увеличена точность анализа в связи с быстрым приведением кварцевого аппарата с сурьмой к постоянному весу.

Результаты одновременного определения углерода, водорода и ртути в органических веществах (навеска 3—5 мг)

Вещество	С, %		Н, %		Hg, %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
$(C_2H_6)_2Hg$	40,60	40,50 40,42	2,82	3,00 2,70	56,54	56,72 56,37
$(CH_3COO)_2Hg$	15,06	14,89 14,95	1,88	1,84 2,08	62,99	62,94 63,20
$(C_6H_5C \equiv C)_2Hg$	47,71	47,54 47,52	2,52	2,70 2,60	49,50	49,78 49,65
$C_6H_5O_2Hg$	23,18	23,05 23,00	1,93	1,82 1,77	64,58	64,42 64,46

Экспериментальная часть

В качестве поглотителя ртути использована металлическая сурьма в виде зерен величиной 0,5—1,0 мм.

Выполнение анализа. Определение углерода, водорода и ртути проводилось на шлифованной стандартной установке [6].

В носовую часть кварцевого поглотительного аппарата вставляют тампон стеклянной ваты толщиной 2—3 мм, затем помещают 5—6 г измельченной металлической сурьмы, которую протирают на 40—50 мм, она вставляют тампон стеклянной ваты и поглотительный аппарат присоединяют шлифом к носовой части трубки для сжигания (носик трубки для сжигания должен находиться в 10 мм от слоя сурьмы). К поглотительному аппарату для ртути присоединяют поглотительный аппарат для воды и двуокиси углерода. Зону окисления нагревают до 800—850° и при быстром токе кислорода (30—35 мл/мин) проводят продувку системы. После этого снимают поглотительные аппараты, взвешивают и снова присоединяют к системе. Навеску исследуемого вещества (3—5 мг) берут в кварцевой пробирке. Вещество сжигают при 900—950° в токе кислорода со скоростью 20—25 мл/мин. По окончании сжигания нагревают шлифовальную часть трубки для сжигания, чтобы ртуть, находящаяся в этой части, была поглощена поглотительным аппаратом. Затем снимают печь из зоны окисления и продолжают пропускание кислорода еще 7 мин. Отделяют поглотительные аппараты для двуокиси углерода, воды и ртути. Отсчет весов поглотительных аппаратов берут для воды на 7-ой, двуокиси углерода—10-ой и для ртути 15-ой минутах.

Продолжительность анализа 30—35 мин. Одно наполнение поглотительного аппарата для ртути достаточно для 50 микроопределений, т. е. для поглощения 100 мг Hg. После этого рекомендуется регенерировать сурьму в струе гелия при 450—500° [6].

В случае наличия N, Hal и S в ртутьорганических соединениях в конце трубки сжигания необходимо помещать продукт термического разложения $KMnO_4$ (l = 10 см, t = 500—600°) [4].

Абсолютная точность анализа углерода, водорода и ртути $\pm 0,1—0,25\%$.

Таблица 3

Статистическая обработка результатов определения углерода, водорода и ртути в органических соединениях $n=5$, $\alpha=0,95$, $t_{\alpha}=2,78$

Соединение	C, %				H, %				Hg, %			
	вычислено	\bar{x}	s	ϵ	вычислено	\bar{x}	s	ϵ	вычислено	\bar{x}	s	ϵ
$(C_6H_5)_2Hg$	40,60	40,58	0,1208	$\pm 0,22$	2,82	2,93	0,1967	$\pm 0,24$	56,54	56,50	0,1856	$\pm 0,23$
$(CH_3COO)_2Hg$	15,06	14,99	0,1389	$\pm 0,17$	1,88	1,95	0,0911	$\pm 0,11$	62,99	63,11	0,1611	$\pm 0,20$
$(C_6H_5C\equiv C)_2Hg$	47,71	47,62	0,2476	$\pm 0,3$	2,52	2,58	0,1360	$\pm 0,15$	49,80	49,72	0,1561	$\pm 0,18$
$(HOCH_2C\equiv C)_2Hg$	23,18	23,06	0,0884	$\pm 0,10$	1,93	1,91	0,1248	$\pm 0,15$	64,58	64,56	0,1037	$\pm 0,13$

\bar{x} — среднее арифметическое значение, s — стандартное отклонение, ϵ — абсолютная ошибка арифметического результата.

Результаты статистической обработки полученных данных приведены в табл. 3.

ԱՆՏԻՄՈՆԻ ՕԳՏԱԿՈՐԾՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ՍԵՒԻԿԻ ԿԼԱՆԻԶ ԱԾԽԱԾՆԻ,
ԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ՍԵՒԻԿԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԳՈՋԱՐՅԱՆ

Մշակված է օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և սնդիկի համատեղ միկրոորոշման նոր եղանակ: Որպես սնդիկի կլանիչ օգտագործվել է մետաղական մանր հատիկավորված անտիմոնը:

Ածխածնի, ջրածնի և սնդիկի որոշման բացարձակ ճշտությունը կազմում է $\pm 0,1-0,25\%$:

A SIMULTANEOUS MIKRODETERMINATION OF CARBON,
HYDROGEN AND MERCURY USING ANTIMONY
AS THE MERCURY ABSORBENT

R. A. MEGROYAN and A. A. KOCHARIAN

A new method for the microdetermination of carbon, hydrogen and mercury in organic compounds using microgranular metallic antimony as the absorbent of mercury has been elaborated. The absolute precision of the determination of carbon, hydrogen and mercury lies in the range of $\pm 0,1-0,25\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. О. Коршун, Е. В. Лавровская, ЖАХ, 3, 322 (1948).
2. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 15, 99 (1960).
3. А. И. Лебедева, К. Ш. Крамер, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1305.
4. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 21, 115 (1968).
5. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Қочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
6. Г. Реми, Учебник неорг. химии, 1934, т. 2, стр. 422.
7. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 7, 109 (1952).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 95—101 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.322

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XXI. СИНТЕЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ БУТАДИЕНА
НА ОСНОВЕ 1,3-ДИХЛОР-1-БУТЕНА

Э. Е. ҚАПЛАНЯН, А. П. АДАМЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН,
А. М. МКРТЧЯН и Г. М. МКРЯН

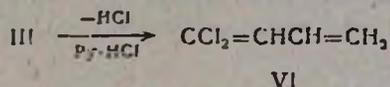
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 II 1983

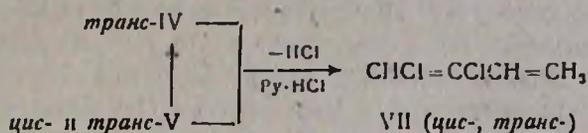
Осуществлен синтез 1,1-, 1,2-дихлор-, 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиенов через продукт хлорирования 1,3-дихлор-1-бутена—1,1,2,3-тетрахлорбутан.

Библ. ссылок 6.

При нагревании III с солянокислым пиридином при 170° с одновременной отгонкой продуктов реакции получен 1,1-дихлор-1,3-бутадиен (VI) с выходом 43,1%.

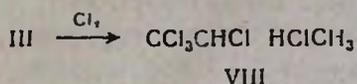


При нагревании с солянокислым пиридином в тех же условиях фракции, содержащей трихлорбутены (*транс-V*, *транс-IV*, *цис-V*) по ГЖХ в процентном соотношении 48,6 : 34 : 17,4, получен 1,2-дихлор-1,3-бутадиен (VII) с выходом 54,4%.

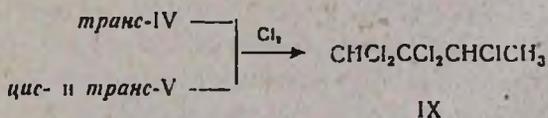


Отдельным опытом показано, что при нагревании при 150° в течение 45 мин значительная часть V превращается в *цис-* и *транс-IV*.

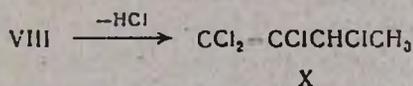
Хлорированием трихлорбутена III при 20—30° получен 1,1,1,2,3-пентахлорбутан (VIII) в виде двух стереоизомеров (вероятно, *dl-* и *мезо-*форм) в процентном соотношении 66,6 : 33,4. При конверсии трихлорбутена III 91,5% выход пентахлорбутана VIII составляет 83,3%.



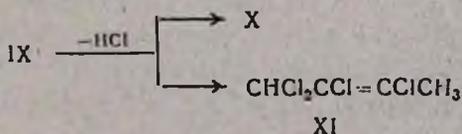
Хлорированием смеси трихлорбутенов *транс-V*, *транс-IV*, *цис-V* в тех же условиях получен 1,1,2,2,3-пентахлорбутан (IX) с выходом 86,6%.



Отщепление одного моля хлористого водорода от пентахлорбутана VIII действием водного раствора едкого натра в присутствии катамизина АБ при 20—25° привело в основном к 1,1,2,3-тетрахлор-1-бутену (X) (91%) с примесью близкипящего продукта (вероятно, 1,1,1,2-тетрахлор-2-бутена).



Из пентахлорбутана IX получен также тетрахлорбутен X (90,7%) с примесью 8% 1,1,2,3-тетрахлор-2-бутена (XI).



Дальнейшее дегидрохлорирование X действием спиртового раствора едкого натра при 75—80° привело в основном к 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиену (54—57%). При этом в продуктах дегидрохлорирования тетра-хлорбутена X, полученного из IX, обнаружено наличие некоторого количества 1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена, получаемого из XI, находящегося в качестве примеси в X.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Разделительной колонкой служил стальной капилляр диаметром 3 мм и длиной 2,5 м, карбовакс 20 М, аписзон- α по 5% на целите 545. Газ-носитель (гелий)—20—60 мл/мин, температура 170°. В качестве внутреннего стандарта использовали 1,2,3,3-тетрахлорбутан.

1,1,2,3-Тетрахлорбутан (II). Через 187,5 г (1,5 моля) I (получен по [3], смесь *цис*- и *транс*- изомеров в процентном соотношении 59 : 41, т. перегонки 109—119°/680 мм) при перемешивании при 50—60° пропускали хлор до его почти полного реагирования (2,5 ч). Смесью продували азотом и фракционированием выделили 242,2 г (82,4%) II, т. кип. 57—63°/4 мм, d_4^{20} 1,4038, n_D^{20} 1,4930, являющегося смесью двух стереоизомеров (вероятно, *dl*- и мезо-форм), по ГЖХ в процентном соотношении 53,8 : 46,2. Получено также 48,5 г ближе не изученных вышекипящих продуктов (вероятно, смесь пентахлорбутанов).

Дегидрохлорирование 1,1,2,3-тетрахлорбутана (II). а. К смеси 392 г (2 моля) тетра-хлорбутана II и 4 г 50% водного раствора катамина АБ при перемешивании при 20—25° по каплям прибавляли 640 г 25% водного раствора едкого натра в течение 3 ч. Перемешивание при той же температуре продолжали еще 2 ч. Органический слой отделяли, высушивали CaCl_2 . Органический слой (308,6 г), по данным ГЖХ, содержит 54,5% III, 5,3% *цис*-IV, 17,6% *транс*-V, 10,1% *транс*-IV, 6,5% *цис*-V, 6% исходного II. В смеси трихлорбутены *цис*-IV и *транс*-IV идентифицированы по ГЖХ сравнением с эталонными соединениями [4], а соединения III и V—превращением в известные соединения (см. ниже). Фракционированием выделили 165,6 г (51,9%) III, содержащего по ГЖХ 3,5% *цис*-IV, т. кип. 60—62°/47 мм, n_D^{20} 1,4835, и 96,6 г (30,3%) смеси *транс*-V, *транс*-IV и *цис*-V в процентном соотношении 48,6 : 34 : 17,4, соответственно, перегнавшейся при 76—80°/47 мм, а также 28,6 г (7,3%) исходного II. Повторной ректификацией фракции, кипящей при 60—62°/47 мм, выделили чистый трихлорбутен III, т. кип. 60°/47 мм, n_D^{20} 1,4822 б. К 174 г (0,88 моля) тетра-хлорбутана II, содержащего 1 г неозона Д, при перемешивании при 20—25° в течение часа прибавляли раствор 46 г едкого натра в 354 мл 50% водного спирта. Перемешивание продолжали еще 4 ч. Смесью разбавляли водой. Отделенный органический слой (139 г), по данным ГЖХ, содержит 4,7% смеси 1,1- и 1,2-дихлор-1,3-бутадиенов, идентичных с эталонными соединениями [5] и [6], 27% трихлорбутена III, 8,3% трихлорбутена *цис*-IV, 60% смеси *транс*-V, *транс*-IV, *цис*-V. Фракционированием выделили 47 г (33,2%) III, содержащего 4% *цис*-IV, т. кип. 60—62°/47 мм, n_D^{20} 1,4870, 61 г (43,1%) смеси

транс-V, *транс-IV*, *цис-V*, т. перегонки 76—80°/47 мм. Общий выход трихлорбутенов 76,3%.

1,1-Дихлор-1,3-бутадиен (VI). К нагретым до 170° 15 г сухого солянокислого пиридина и 0,5 г нитрозодифениламина при перемешивании постепенно прибавляли 63,6 г (0,4 моля) трихлорбутена III. Отгонявшиеся продукты реакции через нисходящий холодильник собирали в приемник, содержащий 0,1 г нитрозодифениламина. Отгон нейтрализовали разбавленным водным раствором едкого натра. Органический слой отделяли и высушивали CaCl₂. Сырец по ГЖХ содержит 85% дихлорбутадиена VI и 15% исходного III. Перегонкой выделили 21,2 г (43,1%) дихлорбутадиена VI, т. кип. 48—49°/105 мм, n_D^{25} 1,5030 [5], и 4,8 г исходного III. Из реакционной колбы выделили около 26 г смолистых продуктов.

1,2-Дихлор-1,3-бутадиен (VII). В аналогичных условиях из 63,6 г фракции, кипящей при 76—80°/47 мм и содержащей по ГЖХ 48,6% трихлорбутенов *транс-V*, 34% *транс-IV* и 17,4% *цис-V*, получили 38 г отгона, содержащего по ГЖХ 5,7% *транс-VII*, 65,2% *цис-VII*, 6,1% *цис-IV*, 4,7% *транс-V*, 18,3% *транс-IV*. Фракционированием выделили 26,8 г (54,4%) VII (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в процентном соотношении 92 : 8, идентичных с эталонными [6]), т. кип. 50—56°/100 мм, n_D^{25} 1,5095, и 8 г (12,3%) смеси трихлорбутенов *цис-IV*, *транс-IV*, *транс-V* в процентном соотношении 20,5 : 61,8 : 17,9, соответствующей, перегонявшейся при 64—80°/47 мм.

Изомеризация трихлорбутена V в трихлорбутен IV. Некоторое количество смеси, кипящей при 76—80°/47 мм, содержащей по ГЖХ 48,6% трихлорбутенов *транс-V*, 34% *транс-IV*, 17,4% *цис-V* нагревали при 150° 45 мин. Полученная смесь по ГЖХ содержала трихлорбутены *транс-V*, *транс-IV* и *цис-IV* в процентном соотношении 12,1 : 67,9 : 20.

1,1,1,2,3-Пентахлорбутан (VIII). Через 111,7 г (0,7 моля) III при перемешивании при 20—30° в течение 3 ч пропускали хлор до содержания III в смеси 7%. Фракционированием выделили 9,7 г исходного III и 134,3 г (83,3%) VIII в виде смеси двух стереоизомеров (вероятно, *dl*- и *мезо*-форм) в процентном соотношении 66,6 : 33,4, т. кип. 72—84°/7 мм, и 3,8 г высококипящих продуктов. Повторным фракционированием на эффективной лабораторной колонке выделили низкокипящий стереоизомер (вероятно, *dl*-форма) с т. кип. 72—74°/7 мм, d_4^{20} 1,5344, n_D^{20} 1,5080, и высококипящий стереоизомер (вероятно, *мезо*-форма), т. кип. 82—85°/7 мм d_4^{10} 1,5431, n_D^{20} 1,5110.

1,1,2,2,3-Пентахлорбутан (IX). Через 79,75 г (0,5 моля) смеси трихлорбутенов *транс-V*, *транс-IV*, *цис-V*, перегонявшейся при 76—80°/47 мм при перемешивании при 20—30° пропускали хлор в течение 3 ч до содержания трихлорбутенов в реакционной смеси до 10%. Фракционированием выделили 7 г смеси исходных трихлорбутенов и 89,5 г (86,6%) IX, т. кип. 80—82°/7 мм, d_4^{20} 1,5169, n_D^{20} 1,5100.

1,1,2,3-Тетрахлор-1-бутен (X). а. К смеси 40 г NaOH, 160 мл воды, 0,5 г катамина АБ при перемешивании при 20—25° по каплям (1 ч) прибавляли 115,3 г (0,5 моля) пентахлорбутана VIII (смесь стереоизомеров, перегонявшаяся при 72—84°/7 мм). При той же температуре перемешивали

вали еще 2 ч. Отделенный органический слой после тщательного промывания водой высушивали над CaCl_2 . Перегонкой выделили 88,7 г (91%) тетрахлорбутена X, содержащего 6,8% близкочкающего продукта (вероятно, 1,1,1,2-тетрахлор-2-бутен), т. кип. 53—54°/7 мм, d_4^{20} 1,4529, n_D^{20} 1,5110. б. Аналогично из 115,3 г (0,5 моля) пентахлорбутана IX получили 88,2 г (90,7%) тетрахлорбутена X, содержащего 8% близкочкающего 1,1,2,3-тетрахлор-2-бутена (XI), т. кип. 53—54°/7 мм, n_D^{20} 1,5120, по ГЖХ идентичного с тетрахлорбутеном X, полученным из пентахлорбутана VIII.

1,1,2-Трихлор-1,3-бутадиен. а. К смеси 32 г NaOH, 50 мл этилового спирта и 0,8 г нитрозодифениламина при перемешивании при 75—80° по каплям в течение получаса прибавляли 79 г (0,4 моля) тетрахлорбутена X, полученного из пентахлорбутана VIII. Нагревание при той же температуре продолжали еще 1,5 ч. Разбавляли водой, отделяли органический слой, который высушивали над CaCl_2 . Фракционированием выделили 35,9 г (57,1%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена, т. кип. 52—53°/25 мм, n_D^{20} 1,5355, 18,7 г исходного тетрахлорбутена X, 6,7 г смолистых продуктов.

б. Аналогично при дегидрохлорировании тетрахлорбутена X, полученного дегидрохлорированием пентахлорбутана IX, после обычной обработки выделенный органический слой по ГЖХ содержал 57,4% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена, 6% *цис*-1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена, 36,6% исходного тетрахлорбутена X. Фракционированием выделили 34 г (54%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена (98% чистоты), т. кип. 52—54°/25 мм, 17,9 г исходного тетрахлорбутена X и 12 г смолистых продуктов.

ԳԻՆՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ԱԾԱՆՑՅԱԿՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXI. ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՔԼՈՐԱԾԱՆՑՅԱԿՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 1,3-ԴԻԿԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԶԻՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Ե. ԿԱՓԼԱՆԻԱՆ, Ա. Պ. ԱԴԱՄԻԱՆ, Ն. Տ. ԹԱԵՎՈՍՅԱՆ,
Ա. Մ. ՄԿՐՏՅԱՆ Լ Գ. Մ. ՄԿՐԻԱՆ

Իրականացված է 1,1-, 1,2-դիքլոր- 1,1,2-տրիքլոր-1,3-բուտադիենների սինթեզը հիսկրով 1,3-դիքլոր-1-բուտենի քլորացման արգասիք՝ 1,1,2,3-տետրաքլորբուտանից:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XXI. SYNTHESIS OF BUTADIENE CHLORO-DERIVATIVES ON THE BASIS OF 1,3-DICHLORO-1-BUTENE

E. E. KAPLANIAN, A. P. ADAMIAN, N. Ts. TATEVOSSIAN,
A. M. MKRTCHIAN and G. M. MKRIAN

A synthesis of 1,1-dichloro-, 1,2-dichloro- and 1,1,2-trichloro-1,3-butadienes has been realized on the basis of 1,3-dichloro-1-butene chlorination product 1,1,2,3-tetrachlorobutane.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Kirman, Compt. rend., 199, 1228 (1934).
2. L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 68, 2587 (1946).

3. Э. Е. Каплянц, Н. Ц. Титевоян, Э. М. Айвазян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 11, 1364 (1975).
4. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Каплянц, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 17, 1575 (1981).
5. Г. М. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, А. А. Погосян, Э. М. Айвазян, Арм. хим. ж., 34, 242 (1981).
6. Г. М. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, Г. Г. Мкрян, Э. Е. Каплянц, ЖОрХ, 19, 1387 (1983).

Армянский химический журнал, т 37, № 2, стр. 101—104 (1984 г.)

УДК 547.431.4

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ГАЛОИДАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ

С. В. АРАКЕЛОВА, А. Е. КАЛАЙДЖЯН и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 24 II 1983

Разработан способ получения 2-галоидаллиловых эфиров взаимодействием 1,2,3-тригалоидпропанов со спиртами в присутствии водного раствора гидроокиси натрия и катализатора фазового переноса.

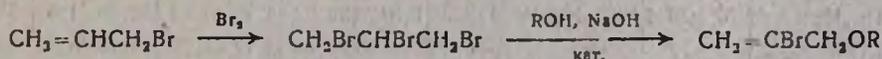
Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Работа посвящена методам получения 2-галоидаллиловых эфиров, нашедших применение в основном для получения пропаргиловых эфиров [1].

В литературе известен способ получения 2-галоидаллиловых эфиров дегидрогалогенированием 2,3-дигалоидпропилалкиловых эфиров [2]. Последние, в свою очередь, получают действием брома на эфиры глицерина в присутствии красного фосфора [3] или бромированием аллиловых эфиров [4, 5]. Указанные методы многостадийны, и их осуществление связано со значительными трудностями, обусловленными использованием натрия, фосфора и т. д.

Нами разработан метод получения 2-бромаллиловых эфиров из трибромпропана и соответствующего спирта в водных растворах гидроокиси натрия в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использован триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ).

Поскольку трибромпропан получают бромированием аллилбромидов, то этот процесс нам удалось осуществить одnoreакторным вариантом, непосредственно из аллилбромидов, без выделения и очистки промежуточных продуктов по схеме:

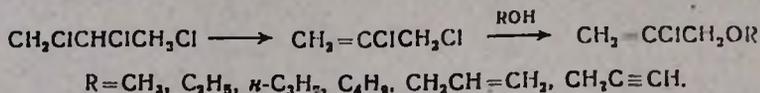


где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CBrCH}_2, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}, \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$.

Реакция идет при умеренной температуре (40—50°). Выходы продуктов достигают 70—80%. Константы и выходы полученных продуктов приводятся в табл. 1.

Нами показано, что реакция идет также без катализатора, однако при этом требуются сухая щелочь и большой избыток спирта, затрудняющие работу с такими системами.

Аналогично способу получения бромаллиловых эфиров осуществлен синтез хлораллиловых эфиров из трихлорпропана. Однако реакция в этом случае протекает с более низкой избирательностью и при более жестких условиях (табл. 2).



Следует отметить, что для спиртов, не растворимых в воде и имеющих близкие температуры кипения с соответствующими алкилгалондаллиловыми эфирами, этот метод мало пригоден, т. к. не позволяет получать чистые конечные продукты.

Экспериментальная часть

Чистота продуктов проверялась методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-72 м, колонка 2 м, носитель--хромосорб-В, пропитанный 7% полиэтиленгликолядипината, температура 90—150°.

Для всех галондаллиловых эфиров характерны частоты поглощений в ИК спектрах при 1645 (C=C) и 1120 (COC) см^{-1} , соответственно.

Общая методика получения 2-бромаллиловых эфиров в присутствии катализатора. а) К смеси 0,8 моля NaOH, 70 мл воды, 0,3 моля спирта и 2 г ТЭБАХ добавляют 0,2 моля трибромпропана и перемешивают 4 ч при 45—50°. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат над хлористым кальцием.

Перегонкой получают 2-бромаллиловые эфиры (табл. 1).

Таблица 1

Алкилбромаллиловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CBrCH}_2\text{OR}$

R	Выход, %		Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
	без кат.	с кат.				С	Н	Br	С	Н	Br
CH_3^*	77	78,8	120—125/680	1,379	1,4665	31,81	4,71	52,77	31,71	4,64	52,98
C_2H_5^*	73	76	129—134/680	1,344	1,4610	34,57	5,2	48,88	36,36	5,45	49,49
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	77	67	104—110/145	1,28	1,4650	39,92	6,16	44,24	40,22	6,14	44,7
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	87	54	105—310/115	1,2838	1,4637	41,88	6,45	42,63	43,5	6,74	41,5
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	74	70	43—54/10	1,3523	1,4726	39,22	5,34	45,77	40,7	5,08	45,20
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	57	75,4	125—130/10	1,3228	1,5412	52,82	4,79	35,24	52,86	4,85	35,24
$\text{CH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	—	72	59/1	1,6759	1,5195	29,13	3,17	61,79	28,13	3,12	62,5
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	—	66	40—45/5	1,399	1,482	40,31	4,3	46,65	41,14	4,00	45,7

* Из лит. [6].

б) К 0,2 моля аллилбромида добавляют по каплям 0,2 моля брома при 35—40°. Затем к полученному трибромпропану добавляют смесь 32 г (0,8 моля) NaOH, 70 мл воды, 0,6 моля спирта, 2 г ТЭБАХ и перемешивают 4 ч при 60°. Органический слой отделяют, промывают водой

и сушат над хлористым кальцием. Перегонкой получают этилбромаллиловый эфир.

Общая методика получения 2-бромаллиловых эфиров в отсутствие катализатора. К смеси 0,8 моля NaOH, 0,6 моля спирта добавляют 0,2 моля трибромпропана и перемешивают 4 ч при 45°. После охлаждения к реакционной смеси добавляют воду, образовавшийся органический слой отделяют, сушат над хлористым кальцием. Перегонкой получают 2-бромаллиловые эфиры (табл. 1).

Общая методика получения 2-хлораллиловых эфиров в присутствии катализатора. К смеси 0,8 моля едкого натра, 32 г воды, 0,6 моля спирта и 2 г ТЭБАХ добавляют 0,2 моля трихлорпропана и перемешивают 3 ч при 60°. Затем обратный холодильник меняют на нисходящий и реакционную смесь разгоняют. Отгон промывают водой и сушат над хлористым кальцием. В тех случаях, когда спирт, присутствующий в отгоне, плохо растворяется в воде, производят дополнительную разгонку отгона (табл. 2).

Таблица 2

Алкилхлораллиловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{OR}$

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найде.ло, %			Вычислено, %		
					C	H	Cl	C	H	Cl
CH_3	63	92—94/680	1,034	1,4242	44,89	6,43	35,3	45,07	6,57	33,33
C_2H_5	75	110—115/680	1,003	1,4256	49,6	7,13	29,89	49,79	7,47	29,46
C_4H_9	40	152—153/680	0,954	1,4273	56,62	8,37	24,33	56,57	8,75	23,9
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	54	125—130/680	1,0076	1,4410	53,46	6,54	27,77	54,34	6,79	26,79
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	75	72/50	1,06	1,4520	55,72	5,59	26,82	55,17	5,36	27,2

2-ՀԱԼՈՍԻԼ ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՄԵԹՈԴ

Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՒՐԳԻՆՅԱՆ

Նկարագրված է նատրիումի հիդրօքսիդի շրային լուծույթների և միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ 1,2,3-տրիհալոպրոպանի և սպիրտների փոխազդմամբ 2-հալոալիլ եթերների ստացումը:

A METHOD FOR THE PREPARATION OF 2-HALOALLYL ETHERS

S. V. ARAKELOVA, A. Ye. KALAYJIAN and K. A. KURGINIAN

The title compounds have been obtained by the interaction of 1,2,3-trihalopropanes and alcohols in the presence of aqueous solutions of sodium hydroxide and interphase catalysts.

1. С. Ф. Караев, Ш. В. Гаряева, Усп. хим., 49, 1774 (1980).
2. К. А. Кургиян, А. Е. Калатиджян, Н. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1978).
3. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
4. В. М. Федосеев, Е. Ф. Силонов, А. Б. Силасв, ЖОХ, 32, 3083 (1962).
5. В. М. Федосеев, А. В. Силима, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3432 (1962).
6. Словарь орг. соед., т. 1, стр. 265.

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 104—108 (1984 г.)

УДК 547.811+547.222

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАМИНА И КРАУН-ЭФИРОВ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, А. А. АХНАЗАРЯН
и М. Г. АРЗУМАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1983

Изучено влияние некоторых краун-эфиров и катамина АБ на дегидрохлорирование 4-метил-4-хлор-3-замещенных тетрагидропиранов и 4-(β-метоксиэтил)-4-хлортетрагидропиранов. Показано, что краун-эфиры I—IV увеличивают как скорость дегидрохлорирования, так и выход конечного продукта.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Успехи химии межфазного катализа позволили существенным образом интенсифицировать множество процессов, в том числе реакцию элиминирования [1]. Эффект достигается либо применением солей с липофильным катионом (ониевые соединения), облегчающих перенос аниона в органическую фазу, либо краун-эфиров, образующих комплексы с катионами металлов и, таким образом, повышающих реакционную способность анионов. Однако следует отметить, что для препаративных целей чаще всего используются ониевые соединения [1, 2]; краун-эфиры и криптаты из-за их малодоступности применяются лишь в отдельных случаях [3]. Поэтому многие вопросы относительной каталитической активности широко применяемых четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров до сих пор остаются мало освещенными, особенно в реакциях элиминирования.

В этом отношении довольно любопытны данные, полученные нами в ходе изучения дегидрохлорирования некоторых 4-хлортетрагидропиранов. Было установлено (ГЖХ), что в водно-щелочной среде (55—70°, 3 ч) влияние краун-эфиров на дегидрохлорирование очень незначительно, тогда как катамин АБ дает более ощутимый результат.

В щелочно-спиртовой среде более активны краун-эфиры. Использовались: дибензо-18-краун-6 (I), 12,17-дибутил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-11,18-дион-14-циклооктадецан (II), 12,17-дипропил-1,4,7,10-тетра-

окса-14-хлор-11,18-дион-14-циклооктадецен (III), 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-11,18-дион-14-циклооктадецен (IV), катамин АБ (V).

Так, если дегидрохлорирование 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропирана спиртовой щелочью в присутствии V при 90° дает дигидропираны с выходом 80%, то эфиры I—IV приводят к тем же продуктам с выходами 91—97,6% (табл. 1). Из рисунка видно, что I—IV при 55° в спиртовой щелочи превосходят V и по скорости дегидрохлорирования, в то время как скорость дегидрохлорирования с V незначительно превосходит скорость дегидрохлорирования без катализатора (рис. кр. VI). В двух последних случаях реакция заканчивается после 2—3 ч перемешивания, а при 90° как под влиянием только спиртовой щелочи, так и в присутствии основания и катализаторов I—V, реакция завершается всего за 25—30 мин.

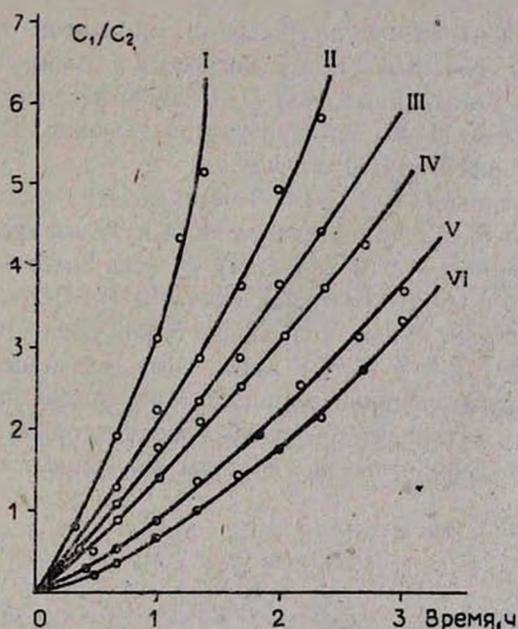
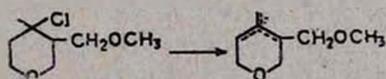
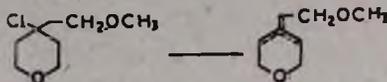


Рис. Изменение скорости дегидрохлорирования в присутствии катализаторов.
 C_1 — конц. олефина, C_2 — конц. хлорида.

Без применения катализаторов выходы дигидропиранов не удается в среднем поднять выше 65%. Интересно отметить также, что перемешивание рассматриваемого хлорида с II—IV в воде при 90° приводит к дегидрохлоринату с выходом 42—46%, тогда как без этих катализаторов дегидрохлорирование в этих условиях не протекает вовсе, а под влиянием 50% едкого кали и тех же катализаторов выход дигидропиранов достигает всего 25—28% (табл. 1).



Аналогично идет реакция с 4-(β-метоксиэтил)-4-хлортетрагидропиранами, с той лишь разницей, что в этом случае почти исключительно образуются 4-(β-метоксиэтил)-5,6-дигидро-2H-пираны.



Наблюдаемые факты можно объяснить тем, что определяющей скоростью стадий реакции является гетеролиз связи С-Cl, который происходит в кислой среде легче, чем в щелочной. И действительно, в подтверждение этому специальными опытами было установлено, что 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропиран под влиянием каталитических количеств соляной кислоты дает дигидропираны с выходом 34%, в то время как под действием 50% едкого кали их выход составляет 23,5% (табл. 1).

Экспериментальная часть

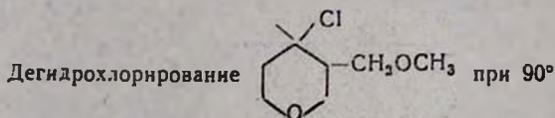
Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром, на колонках длиной 2 м и диаметром 3 мм, наполненных 10% ПЭГ 20000 на инертоне и 7% алиэзона М на хроматоне NAW. Температура разделения 130, 150°. Скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин.

Дегидрохлорирование 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропирана. Смесь 2,4 г (0,042 моля) едкого кали и 30 мл этанола нагревают до 85—90°, добавляют 5 г (0,028 моля) 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропирана и продолжают нагревание 0,5 ч. Обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, сушат над CaCl₂. Эфир удаляют и разгонкой в вакууме выделяют 2,4 г (62%) смеси дигидропиранов.

При дегидрохлорировании в присутствии катализаторов I—V берется 0,0001 моля катализатора на 0,028 моля хлорида.

Условия проведения опытов и выходы полученных олефинов приведены в табл. 1.

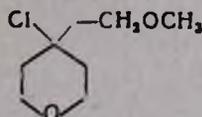
Таблица 1



Дегидрохлорирующий агент	Растворитель	Катализатор	Выход олефина, %
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	—	65
—	H ₂ O	—	не идет
—	H ₂ O	ТГФ	15*
—	H ₂ O	каталин АБ	41*
—	H ₂ O	краун-эфиры II—IV	42—46*
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	краун-эфиры II—IV	92—97,6
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	краун-эфир I	91
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	каталин АБ	80
50% водный раствор КОН	—	—	23*
50% водный раствор КОН	—	краун-эфиры I—III	25—28*
4% соляная кислота	—	—	34*

* Остальную часть составляет непрореагировавший хлорид.

Дегидрохлорирование



при 90°

Дегидрохлорирующий агент	Растворитель	Катализатор	Выход oleфина, %
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	—	62
—	H ₂ O	—	не идет
—	H ₂ O	ТГФ	13*
—	H ₂ O	катамин АБ	38*
—	H ₂ O	краун-эфиры II—IV	39—43*
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	краун-эфиры II—IV	87—92
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	краун-эфир I	85
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	катамин АБ	82
50% водный раствор КОН	—	—	18*
50% водный раствор КОН	—	краун-эфиры I—III	24—27*
4% соляная кислота	—	—	31*

* Остальную часть составляет непрореагировавший хлорид.

В аналогичных условиях проводилось также дегидрохлорирование 4-(β-метоксиэтил)-4-хлортетрагидропирана (табл. 2).

4-ՔԼՈՐՏԵՏՐԱԿԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿԱՏԱՄԻՆԻ ԵՎ ԿՐԱՆԻՆ-ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՅՆՐ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ, Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ, Ա. Ա. ՀԱՆՆԱԶԱՐԻԱՆ
Ե Մ. Գ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է որոշ կրաուն-եթերների և կատամինի ազդեցությունը 4-մեթիլ-3-մեթօքսիմեթիլ-4-քլորտետրահիդրոպիրանի և 4-(β-մեթօքսիէթիլ)-4-քլորտետրահիդրոպիրանի դեհիդրոքլորացման վրա: Յուլյը է տրված, որ I—IV կրաուն-եթերները մեծացնում են և դեհիդրոքլորացման արագությունը, և վերջնական արգասիքի ելքը:

SOME ASPECTS OF THE RELATIVE CATALYTIC ACTIVITY OF CATAMINE AND CROWN ETHERS DURING THE DEHYDROCHLORINATION OF 4-CHLOROTETRAHYDROPYRANS

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. I. DVORIANCHIKOV,
A. A. AKHNAZARIAN and M. G. ARZUMANIAN

The influence of certain crown ethers and catamine upon the dehydrochlorination of 4-methyl-3-methoxymethyl-4-chlorotetrahydropyran and 4-(β-methoxyethyl)-4-chlorotetrahydropyran has been investigated. An increase in the dehydrochlorination rate, as well as in the yields of the final products has been observed in the case of crown ethers I—IV.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе. Изд. «Мир», М., 1980.
2. Фр. пат. 1525661 (1963); К. А. Кургиян, А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1981).
3. J. Zavada, M. Pankova, M. Svoboda, Collection, 41, 3778 (1976).
4. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, А. А. Ахназарян, Арм. хим. ж., 35, 131 (1982).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 108—112 (1984 г.)

УДК 547.818+547.7.772+547.8.8.853+547.8.89

СИНТЕЗ НОВЫХ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫХ БИТЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ— ПРОИЗВОДНЫХ 2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОТИОПИРАНА

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и В. Н. МАДАКЯН

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

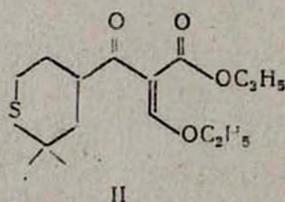
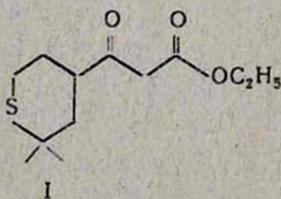
Поступило 2 III 1983

Синтезирован этиловый эфир α -этоксиметилен- β -(2,2-диметилтетрагидротиопиранил-4)- β -оксопропионовой кислоты. Изучены некоторые его превращения. Показано разное поведение данной системы в реакциях с 1,2-, 1,3- и 1,4-бипуцклофилами.

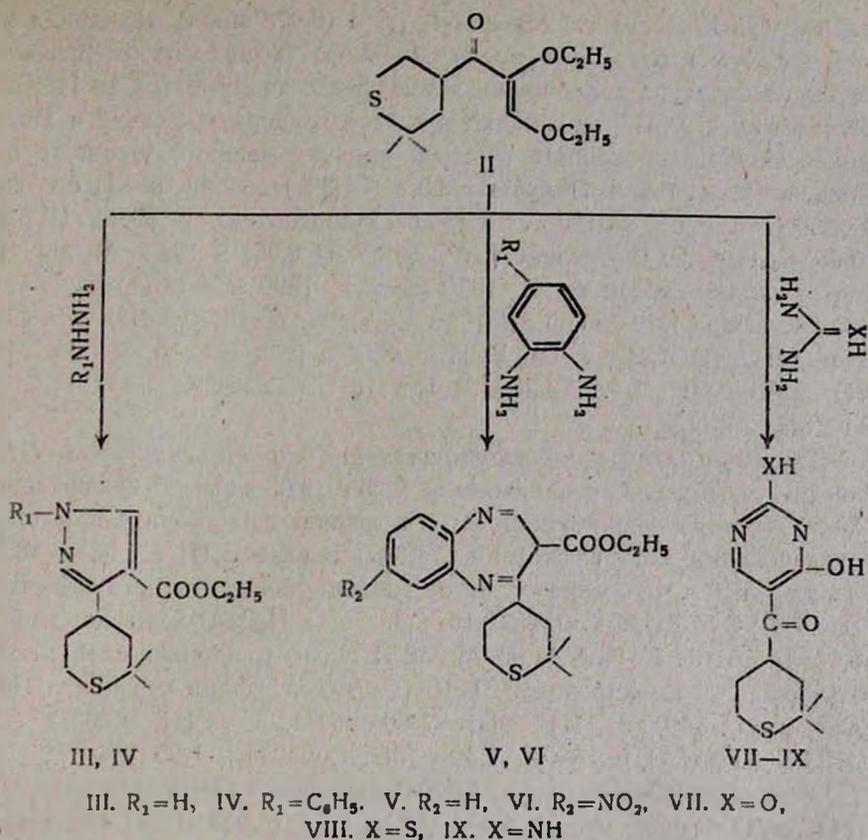
Библ. ссылки 5.

В продолжение исследований по синтезу и превращениям β -кетозэфиров тетрагидротиопиранового ряда в настоящем сообщении описывается синтез соответствующего этоксиметиленпроизводного, использованного далее в реакциях гетероциклизации, приводящих к образованию неконденсированных бигетероциклов.

Исходным продуктом явился этиловый эфир β -(2,2-диметилтетрагидротиопиранил-4)- β -оксопропионовой кислоты [1], который превращен в соответствующее этоксиметиленпроизводное β -кетозэфира (II) по методу, предложенному в [2].



Исследования показали, что соединение II по-разному реагирует с 1,2-, 1,3- и 1,4-бипуцклофилами. Так, взаимодействием этоксиметиленпроизводного II с гидразином, фенилгидразином, *o*-фенилендиамином и 2-амино-4-нитроанилином получены продукты циклизации III—VI с участием кетонного карбонила и этоксиметиленовой группы.



В случае же использования в качестве бинуклеофила мочевины, тиомочевины или гуанидина продуктами реакции явились исключительно кетоны VII—IX. Многочисленные попытки получить 2-амино(меркапто, окси)-4-(2,2-диметилтетрагидропирианил-4)-5-карбэтоксипиримидины изменением экспериментальных условий не увенчались успехом.

Можно предполагать, что циклизация с 1,3-бинуклеофилом первоначально протекает с образованием 5-карбэтоксипиримидинов с последующей перегруппировкой в 5-кетопиримидины [3, 4] или же продукты реакции образуются в результате непосредственной циклизации по этокси- и карбэтоксильной группам из-за стерических затруднений, вызванных гетероциклическим кольцом. Вопрос этот пока остается открытым.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на силикагеле КСК, приготовленном по [5], в системе эфир—петр. эфир, 3 : 1. ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы 5% силикона на хроматоне N-AW, силанизированном ГМДС. ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта.

Этиловый эфир α -этоксиметилена- β -(2,2-диметилтетрагидропирианил-4)- β -оксипропионовой кислоты (II). При медленном нагревании

смеси 8 г (0,033 моля) соединения I, 7,5 г (0,073 моля) ангидрида уксусной кислоты и 6 г (0,004 моля) этилового эфира ортомуравьиной кислоты температура реакционной массы резко поднимается до 140°, потом падает до 110°. Перемешивают при этой температуре еще 2 ч. После отгонки непрореагировавших веществ продукт реакции отгоняют при уменьшенном давлении. Получают 8,0 г (81,3%) соединения II с т. кип. 168—169°/1 мм, n_D^{20} 1,5190, d_4^{20} 1,1309. Найдено %: С 59,02; Н 8,20; S 10,65. $C_{15}H_{24}O_4S$. Вычислено %: С 59,05; Н 8,05; S 10,67. М 300. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1630 (C=C), 1690 (C=O кетон.), 1710 (C=O сл. эфирн.). Спектр ПМР (в CCl_4), $m. \delta$: 7,40 с (1H, C=CH), 4,20 кв (4H, $COOCH_2$ и $OC=CH_2$), 3,60 м (2H, 6- CH_2), 3,00 м (1H, 4-CH), 1,50 м (4H, 3- и 5- CH_2), 1,40 т (6H, $COOCH_2$ и $=COOCH_2$), 1,10 с (6H, 2- CH_3).

3-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-4-карбэтоксипиразол (III). Смесь 1,5 г (0,05 моля) соединения II, 0,25 г (0,05 моля) гидразингидрата, 20 мл этилового спирта кипятят 1 ч, отгоняют растворитель, а потом продукт реакции. Получают 1,0 г (74,6%) лиразола III с т. кип. 185—186°/2 мм, n_D^{20} и d_4^{20} определить не удалось ввиду вязкости вещества. Найдено %: С 57,81; Н 8,00; N 10,16; S 11,62. $C_{13}H_{20}N_2O_2S$. Вычислено %: С 58,18; Н 7,51; N 10,44. S 11,90. М 268. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1620 (аром. кольцо пиразола); 1710 (C=O, сл. эфирн.). Спектр ПМР в CCl_4 , $m. \delta$: 10,00 с (1H, NH), 7,80 с (1H, C=CH), 4,30 кв (2H, $COOCH_2$), 3,20 м (1H, 4-CH), 1,40 т (3H, $COOCH_3$), 1,20 с (6H, 2- CH_3).

1-Фенил-3-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)-4-карбэтоксипиразол (IV). Аналогично вышеописанному из 1,5 г (0,005 моля) соединения II, 0,5 г (0,005 моля) фенилгидразина и 20 мл этилового спирта получают 1,4 г (81,4%) фенилпиразола IV с т. кип. 197—198°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 66,30; Н 7,14; N 8,10; S 9,71. $C_{19}H_{24}N_2O_2S$. Вычислено %: С 66,25; Н 7,02; N 8,14; S 9,31. М 344. ИК спектр (тонкий слой), cm^{-1} : 1600 (аром. кольцо бензола), 1620 (аром. кольцо пиразола), 1720 (C=O сл. эфирн.). Спектр ПМР (в CCl_4), $m. \delta$: 7,80 с (1H, C=CH), 7,30 м (5H, аром. протоны), 4,30 кв (2H, $COOCH_2$), 3,20 м (1H, 4-CH), 1,40 т (3H, $COOCH_3$), 1,20 с (6H, 2- CH_3).

2-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-3-карбэтокси-1,5-бенздиазепин (V). К 0,5 г (0,0053 моля) о-фенилендиамина, растворенного в 100 мл кипящего толуола, добавляют по каплям 1,5 г (0,005 моля) соединения II и кипятят 1 ч. Растворитель отгоняют, закристаллизовавшийся продукт промывают эфиром, высушивают. Получают 1,5 г (87,2%) бенздиазепина V с т. пл. 133—134°, R_f 0,68. Найдено %: С 65,91; Н 6,89; N 8,25; S 9,4. $C_{19}H_{24}N_2O_2S$. Вычислено %: С 66,25; Н 7,02; N 8,13; S 9,31. М 344. ИК спектр (в вазелиновом масле), cm^{-1} : 1600 (аром. кольцо бензола), 1650 (C=N), 1700 (C=O сл. эфирн.). Спектр ПМР (в $DMCO-D_6$), $m. \delta$: 8,30 д (1H, N=CH), 7,40—7,00 м (4H, аром. прот.), 4,20 кв (2H, $COOCH_2$), 3,80—3,20 м (4H, 4-CH, 6- CH_2 и $CHCOO$), 1,30 т (3H, $COOCH_3$), 1,20 с (6H, 2- CH_3).

2-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-3-карбэтокси-8-нитро-1,5-бенздиазепин (VI). Аналогично из 1,5 г (0,005 моля) соединения II в 100 мл толуола, 0,8 г (0,005 моля) 2-амино-4-нитроанилина получают

1,6 г (82,5%) нитробенздиазепина VI с т. пл. 86—87°, R_f 0,51. Найде-
но %: С 58,38; Н 6,20; N 11,06; S 8,36. $C_{19}H_{23}N_3O_4S$. Вычислено %:
С 58,59; Н 5,95; N 10,79; S 8,23. М 380. ИК спектр (в вазелиновом мас-
ле), cm^{-1} : 1600 (аром. кольцо бензола), 1640 (C=N), 1700 (C=O сл.
эфирн.). Спектр ПМР (в ДМСО- D_6), м. д.: 8,30 д (1Н, NCH), 7,4—
7,00 м (3Н, аром. прот.), 4,20 кв (2Н, COOCH₂), 3,80—3,20 м (4Н,
4-CH, 6-CH₂ и CHCOO), 1,30 т (3Н, COOCH₃), 1,20 с (6Н, 2-CH₃).

2,4-Диокси-5-(2,2-диметилтетрагидротиопиранил-4)-пиримидин (VII).
Смесь 1,5 г (0,005 моля) соединения II, 0,3 г (0,005 моля) мочевины,
раствора этилата натрия, приготовленного из 0,25 г (0,011 моля) натрия
и 5 мл этанола, упаривают на водяной бане до полного высыхания. Оста-
ток растворяют в 10 мл воды, прибавляют 1,2 мл ледяной уксусной кис-
лоты и перемешивают до установления комнатной температуры. Выпав-
шие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают. По-
лучают 0,9 г (67,2%) соединения VII с т. пл. 159—160°, R_f 0,57. Най-
дено %: С 53,49; Н 6,20; N 10,32; S 11,85. $C_{12}H_{16}N_2O_3S$. Вычислено %:
С 53,71; Н 6,01; N 10,44; S 11,95. М 268. ИК спектр (в вазелиновом мас-
ле), cm^{-1} : 1600 (аром. кольцо пиримидина), 1685 (C=O кольца), 1680
(C=O кетон). Спектр ПМР (в пиридине- d_5), м. д.: 8,60 с (1Н, N=CH),
4,3 м (1Н, 4-CH), 1,30 с (6Н, 2-CH₃).

**2-Меркапто-4-окси-5-(2,2-диметилтетрагидротиопираноил-4)-пирими-
дин (VIII).** Аналогично из 1,5 г (0,005 моля) соединения II, 0,4 г
(0,005 моля) тиомочевины и раствора этилата натрия получают 1,2 г
(84,5%) соединения VIII с т. пл. 178—179°, R_f 0,45. Найдено %:
С 50,80; Н 5,45; N 9,79; S 22,43. $C_{12}H_{16}N_2O_2S$. Вычислено %: С 50,68;
Н 5,07; N 9,85; S 22,55. М 284. ИК спектр (в вазелиновом масле), cm^{-1} :
1600 (аром. кольцо пиримидина), 1665 (C=O кольца), 1680 (C=O кет-
тон). Спектр ПМР (в пиридине- d_5), м. д.: 8,60 с (1Н, N=CH), 4,30 м
1Н, 4-CH), 1,30 с (6Н, 2-CH₃).

**2-Амино-4-окси-5-(2,2-диметилтетрагидротиопираноил-4)-пиримидин
(IX).** Аналогично из 1,5 г (0,005 моля) соединения II, 0,05 г (0,005 мо-
ля) гидрохлорида гуанидина получают 1,0 г (75,2%) продукта IX с т.
пл. 120—121°, R_f 0,57. Найдено %: С 53,67; Н 6,25; N 15,64; S 11,78.
 $C_{12}H_{17}N_3O_2S$. Вычислено %: С 53,91; Н 6,41; N 15,72; S 11,99. М 267. ИК
спектр (в вазелиновом масле), cm^{-1} : 1600 (аром. кольцо пиримидина),
1665 (C=O кольца), 1680 (C=O кетон), 3200—3300 (NH, NH₂). Спектр
ПМР (в ДМСО- d_6), м. д.: 8,20 с (1Н, N=CH), 4,00 м (1Н, 4-CH), 1,20 с
(6Н, 2-CH₃).

ՆՈՐ ԶԿՈՆԴԵՍԱՑՎԱԾ ԲԻԶԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
2,2-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԴԻՐՈՒՊԻՐԱՆԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ո. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ

Սինթեզված է α -էթօքսիմեթիլեն- β -(2,2-դիմեթիլտետրապիրան-4-իլ-4)- β -օքսոպրոպիոնական թթվի էթիլ էսթերը: Ուսումնասիրված են նրա օրոշ փոխարկումները: Ցույց է տրված տվյալ սիստեմի տարբեր փոխազդեցու-
թյան ուղղութիւնները 1,2-, 1,3- և 1,4-բինուկլեոֆիլների հետ:

SYNTHESIS OF NEW NONCONDENSED BIHETEROCYCLIC COMPOUNDS, DERIVATIVES OF 2,2-DIMETHYL-TETRAHYDROTHIOPYRAN

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KAZARIAN and V. N. MADAKIAN

Ethyl α -ethoxymethylene- β -(2,2-dimethyltetrahydrothiopyranyl-4)- β -oxopropionate has been synthesized and some of its transformations have been studied.

Different interaction directions for this system with 1,2-, 1,3- and 1,4-binucleophiles have been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Вартанян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 33, 224 (1980).
2. G. J. Reuben, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4989 (1952).
3. Р. С. Вартанян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартанян, ХГС, 1982, 11.
4. Р. С. Вартанян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 24, 1023 (1981).
5. V. J. Svetashev, V. E. Vaskovsky, J. Chromatogr., 67, 376 (1972).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 112—115 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.745.746.728.293.320.2.3

4-АЛЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БРОМОМ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНИЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VII 1982

Из литературных данных известно, что многие производные 5-пиразолонна являются важными лекарственными средствами, например, препараты антипирин, пирамидон, анальгин и другие [1]. С другой стороны, некоторые производные фурана, так же будучи биологически активными соединениями, нашли применение в медицине.

С целью сочетания двух указанных активных гетероциклов нами синтезированы фуропиразолоновые бициклические соединения III а-в на основе 4-аллил-(IIa), 4-(3,3-дихлораллил)-(IIб) и 4-(3-хлор-2-бутенил)-(IIв) производных 1-фенил-3-метил-5-пиразолонна. Синтез проведен с применением реакции присоединения с циклизацией (ПЦ) [2, 3], в качестве электрофила используя бром. Пиразолоны IIa-в получены по реакции Кнорра [4, 5] из соответствующих α -замещенных ацетоуксусных эфиров Ia-в и фенилгидразина. Взаимодействие пиразолонов с бромом осуществлено в хлороформе при комнатной температуре.

хлороформ отгоняют, осадок перекристаллизовывают из гексана (табл. 2). После нейтрализации щелочного раствора получают обратно непро-реагировавшие исходные IIa-в. ПМР спектр IIIв, δ , м. д.: 2,40 с (3H, CH₃); 2,55 с (3H, CСВгСН₃); 3,40 д (2H, СН₂); 5,18 т (1H, СН); 6,9—7,8 м (5H аром.).

Таблица 1

1-Фенил-3-метил-4-аллил-5-пиразолины (IIa-в)

Соедине-ние	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl
IIa	56	79	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	72,56	6,78	13,14	—	72,90	6,54	13,08	—
IIб	76	153	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ OCl ₂	55,36	4,38	9,74	25,2	55,12	4,24	9,89	25,09
IIв	60	122	C ₁₄ H ₁₅ N ₂ OCl	64,19	5,86	10,34	13,78	64,00	5,71	10,66	13,52

Таблица 2

1-Фенил-3-метил-5-галондметил-2,3-дигидрофуоро/2,3-с/(пиразолы (IIIa-в))

Соедине-ние	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	N	Cl+Br	С	Н	N	Cl+Br
IIIa	47	113	C ₁₃ H ₁₃ N ₂ OBr	53,46	4,57	9,68	21,11	55,24	4,44	9,56	27,30
IIIб	35	132	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ OBrCl	43,37	3,21	7,90	41,92	43,09	3,03	7,73	41,71
IIIв	41	127	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OClBr	49,35	4,27	7,96	33,43	49,22	4,13	8,20	33,77

β -(1-Фенил-3-метил-5-пиразолон-4-ил)пропионовая кислота (V). 2,83 г (0,01 моля) IIб перемешивают с 30 мл 80% серной кислоты и нагревают при 70° в течение часа, до прекращения выделения хлористого водорода. После охлаждения смесь выливают на толченый лед и водный раствор нейтрализуют до полного осаждения V. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Получают 1,8 г (73%) игольчатых кристаллов, т. пл. 70°. Найдено %: С 63,21; Н 5,78; N 11,19. C₁₃H₁₄N₂O₃. Вычислено %: С 63,41; Н 5,69; N 11,35.

Встречный синтез V. Метилловый эфир β -(1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4-ил)пропионовой кислоты (IV). К раствору 4,32 г (0,02 моля) смешанного эфира α -ацетилглутаровой кислоты в 50 мл толуола при кипячении прибавляют 2,16 г (0,02 моля) фенилгидразина. Кипячение продолжают до тех пор, пока в водоотделителе соберется 1,0 мл воды и спирта (~3 ч). Из смеси отгоняют толуол, осадок перекристаллизовывают из воды. Получают 4,9 г (94%) IV, т. пл. 38°. Найдено %: С 64,82; Н 6,34; N 10,94. C₁₄H₁₆N₂O₃. Вычислено %: С 64,61; Н 6,15; N 10,77.

Омыление IV. 2,60 г (0,01 моля) IV в 100 мл 5% раствора гидроокиси натрия кипятят 2 ч. Смесь фильтруют и нейтрализуют соляной кислотой, осадок отделяют и перекристаллизовывают из воды, получают 2,1 г (85%) V, т. пл. 69°; не дает депрессии температуры плавления в смеси, полученной из II б.

1. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, М., 1953, стр. 21.
2. В. И. Станинец, Е. А. Шилов, Усп. хим., 3, 491 (1971).
3. Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, ХГС, 1982, 1443.
4. А. Л. Клебанский, А. Л. Лемке, ЖПХ, 8, 269 (1935).
5. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 101 (1962).
6. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
7. O. Wichterle, J. Prochazka, Chem. Listy. 38, 28 (1944).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 115—116 (1984 г.)

УДК 543.272.72.004.67.547.291 : 66.094.173

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА, Г. А. ЧУХАДЖЯН и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 XII 1982

Ранее было показано, что водорастворимые фосфиновые комплексы переходных металлов катализируют восстановление непредельных соединений муравьиной кислотой в водной среде [1, 2]. Процесс осуществляется в довольно жестких условиях—при 60—100°.

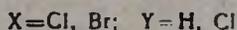
В настоящей работе установлено, что водорастворимый фосфиновый комплекс рутения $(\text{dpm})_2\text{RuCl}_2$ катализирует восстановление ненасыщенных соединений муравьиной кислотой в воде практически при комнатной температуре. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице.

Как видно из приведенной таблицы, в случае гексена и гептена использование смеси муравьиной кислоты и формиата натрия позволяет провести количественное восстановление.

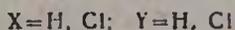
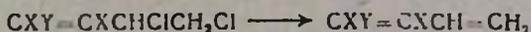
Таблица

Восстановление непредельных соединений в воде, катализируемое $(\text{dpm})_2\text{RuCl}_2$.
Время 2 ч, температура 25—30°

Непредельный субстрат	Продукт восстановления	Выход, %		
		HCOOH	HCOOH+HCOONa	HCOONa
1-Гексен	Гексан	40	98	30
1-Гептен	Гептан	37	97	34
Аллиловый спирт	Пропиловый спирт	9	74	47
Циклогексен	Циклогексан	5	10	14
Масляный альдегид	Бутанол-1	26	33	29



С практической и теоретической точек зрения определенный интерес представляет дегалогидирование нижеприведенных галогидпроизводных 1-бутена.



Практический интерес представляет разработанный нами способ дехлорирования 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена в 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиен, являющийся ценным мономером для приготовления клеев. Известен способ дехлорирования 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена цинком в этаноле [3]. Предлагаемый нами способ получения 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена по сравнению с существующим отличается простотой, экономичностью, позволяет выделить целевой продукт сразу после реакции без дополнительных операций. Поэтому данный процесс рекомендован для внедрения в производство. В реакции дехлорирования 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена межфазные катализаторы триэтилбензиламмонийхлорид и катиол LB-80 по своей активности не уступают катамину АБ. Однако следует отметить, что последние по сравнению с катамином АБ намного дороже.

Нами предложен также способ получения 2-хлор-1,3-бутадиена из 2,3,4-трихлор-1-бутена, который по сравнению с существующим [4] имеет ряд преимуществ: побочные продукты не образуются, выход высокий, способ экономичен, т. к. вместо цинковой пыли применяется цинковая стружка.

Известно, что при взаимодействии 1,4-дихлор-2-бутина с цинком в воде или спирте образуется в основном бутадиен, а также бутатриен, количество которого достигает всего 10% от веса общего продукта [5]. Нами показано, что если реакцию с цинком в воде проводить в присутствии каталитических количеств катамина АБ, то количество триена увеличивается до 50%.

Разработанные способы получения бутадиена и его хлорпроизводных успешно могут служить в качестве препаративных методов.

Экспериментальная часть

Чистота исходных и конечных продуктов реакции проверялась на хроматографе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 3 мм × 4 м, носитель 5% ПЭГА и 5% полиэтиленгликольсебацат на диатомитовом кирпиче.

Бутадиен (II). В колбу с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлажденным до -75°, помещалось 8 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 21,4 г (0,1 моля) I и 0,00025 моля катамина АБ. Смесь перемешивалась при 40° 10 мин. Получено 5,2 г (97%) II. Аналогично из 12,5 г (0,1 моля) 3,4-дихлор-1-бутена получено в течение часа 92% бутадиена.

Хлоропрен. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлажденным до 5° , помещалось 8 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,00025 моля катамина АБ, 15,95 г (0,1 моля) 1,2,4-трихлор-2-бутена и 0,2 г неозона Д. Смесь перемешивалась 30 мин при 90° . Органический слой содержимого приемника отделялся, сушился над $MgSO_4$. Получено 7,5 г (85%) хлоропрена с т. кип. $54-56^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4581. Аналогично из 24,8 г (0,1 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена получено 8,05 г (91%) хлоропрена и из 15,95 г (0,1 моля) 2,3,4-трихлор-1-бутена, стабилизированного 0,2 г гидрохинона—7,2 г (81%) хлоропрена.

2,3-Дихлор-1,3-бутадиен. В колбу с нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлажденным до 5° , помещалось 8 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,00025 моля катамина АБ, 0,5 г неозона Д и 19,4 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена. Смесь перемешивалась 50 мин при 90° . Получено 11 г (89%) 2,3-дихлор-1,3-бутадиена с т. кип. 98° , n_D^{20} 1,4905. Аналогично из 28,3 г (0,1 моля) 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутена за 35 мин получено 10,5 г (85%) 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.

1,1,2-Трихлор-1,3-бутадиен. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлажденным до 5° , помещалось 16 г (0,24 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 120 мл воды, 0,00050 моля катамина АБ, 0,4 г гидрохинона и 45,7 г (0,2 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена. Смесь перемешивалась 30 мин при $86^{\circ}/435$ мм. Получено 29,1 г (92%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с т. кип. 163° , n_D^{20} 1,5341.

II загрузка. В колбу помещалось 45,7 г (0,2 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена, 16 г (0,24 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек и водная фаза из приемника. Получено 29,9 г (95%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена 99% чистоты.

III загрузка. В колбу помещалось 45,7 г (0,2 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена, 16 г (0,24 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек и водная фаза из приемника. Получено 25,6 г (81%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

В аналогичных условиях при применении в качестве межфазного катализатора катинола LB-80 получено 28,7 г жидкости, содержащей по ГЖХ 96% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена; при применении в качестве межфазного катализатора триэтилбензиламмонийхлорида получено 28 г (89%) жидкости, содержащей по ГЖХ 95% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

В отсутствие катализатора получено 25,2 г жидкости, содержащей по ГЖХ 85% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

Бутатриен. В колбу с обратным холодильником, соединенным со эмеэвиковым приемником, охлажденным до -75° , помещалось 4 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 6,15 г (0,05 моля) 1,4-дихлор-2-бутена, 0,000125 моля катамина АБ и 0,1 г гидрохинона. Смесь перемешивалась в токе азота при 90° 2,5 ч. Получено 1,82 г жидкости, представляющей собой по ГЖХ смесь бутадиена и 1,2,3-бутатриена в соотношении 1:1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухайжян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 866 (1981).
2. Г. А. Чухайжян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 776 (1982).
3. Авт. свид. № 322041 (1970), Бюлл. изобр. № 35 (1971)
4. Брит. пат. № 967310 (1963), 61, С. А. 5516А (1964).
5. W. M. Schubert, H. Llodicoet, W. A. Lanka, J. Am. Chem. Soc., 76, 1929 (1954).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 119—121 (1984 г.)

УДК 542.944.7

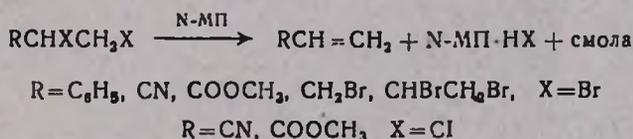
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН КАК ДЕГАЛОГЕНИРУЮЩИЙ АГЕНТ

К. А. КУРГИНЯН и А. Е. КАЛАЙДЖЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

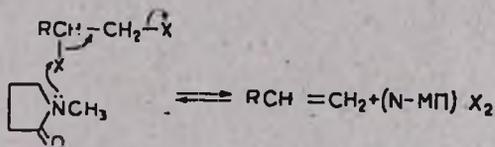
Поступило 6 XII 1982

Нами установлено, что при нагревании вицинальных галоидорганических соединений в N-метилпирролидоне (N-МП) при 170—200° происходит отщепление атомов галоида с образованием кратной связи. Показано, что дегалогенированию в этих условиях подвергаются вицинальные галоидорганические соединения, содержащие галоидалькильные, арильные, эфирные, нитрильные и другие группы. Результаты приводятся в таблице.

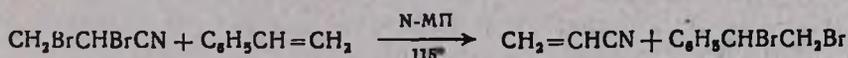


Найдено, что дебромирование идет намного легче, чем дехлорирование.

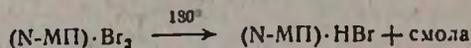
Дегалогенирование происходит, по-видимому, по схеме, включающей в себя атаку нуклеофила (N-МП) по одному из атомов галогена с одновременным выбросом второго атома галогена по типу реакций E-2. Сходное протекание реакции обсуждалось в работе [1].



По всей вероятности, это реакция равновесная, поскольку известно, что N-метилпирролидондибромид является бромирующим средством. Кроме того, нами пробромирован стирол дибромпропионитрилом в растворе N-МП, где перенос брома, по-видимому, осуществляется бромным комплексом.

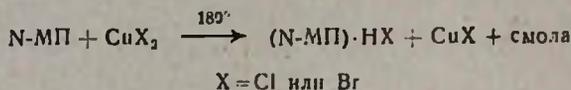


Нами также обнаружено, что аналогично бромным комплексам аминов, содержащих β -водородный атом [2], бромный комплекс N-МП расщепляется с образованием гидробромида N-МП и смолообразных продуктов.



Выведение бромного комплекса таким путем из реакционной среды, по-видимому, смещает равновесие в сторону образования олефина.

В ходе исследований оказалось, что N-МП довольно гладко дегалогенирует также галогениды двухвалентной меди.



Экспериментальная часть

а) *Стирол, акрилонитрил, метакрилат, метилметакрилат, аллилбромид* получают по следующей общей методике. Раствор 0,1 моля дигалогенида в 50 мл N-МП нагревают в колбе, снабженной мешалкой, термометром и нисходящим холодильником, до температуры реакционной среды 170—200°. При этом начинает отгоняться смесь N-МП с олефином. Нагревание продолжают до прекращения перегонки при этой температуре. Перегон промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют. Выход и физико-химические константы приводятся в таблице.

Таблица

Дегалогенирование галогидроорганических соединений N-метилпирролидоном

Исходные вещества	Полученные вещества	Выход, %	Т. кип., °C/680 мм.в	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	70	140—141	1,5480	0,9064	[3]
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	72	71—74	1,3916	0,8063	[4]
$\text{CH}_2\text{ClCHClCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	26				
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	41	75—76	1,4080	0,9570	[5]
$\text{CH}_2\text{ClCHClCOOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	33				
$\text{CH}_2\text{BrCBrCOOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_3$	70	95—96	1,4170	0,949	[6]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{ClCClCOOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_3 \end{array}$	65				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{BrCBrCHBrCH}_2\text{Br} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CBrCH}=\text{CH}_2$	16	151—153/10	1,5460	1,8750	[7]
	$\text{CH}_2=\text{CHCHBrCH}_2\text{Br}$	20	85—86	1,5000	1,4002	[8]
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	60	70—71	1,4651	1,4011	[9]

б) *Акрилонитрил*. Раствор 12,4 г (0,1 моля) α,β -дихлорпропионитрила в 40 мл N-МП нагревают в пирексовой стеклянной ампуле до 200—

210° 2 ч. После охлаждения ампулы содержимое промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

в). *Взаимодействие 1,2,3,4-тетрабромбутана с N-метилпирролидоном.* Аналогично а), из 37,4 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрабромбутана в 60 мл N-МП получают 2,7 г (20%) 2-бром-1,3-бутадиена с т. кип. 85—86°/680 мм, d_4^{20} 1,4011, n_D^{20} 1,5000 [7].

Остаток в реакционной колбе промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют. Перегонкой получают 3,5 г (16,3%) 3,4-дибром-1-бутена с т. кип. 51—53°/10 мм, d_4^{20} 1,8750, n_D^{20} 1,5460 [8].

За время опыта в змеевиковом приемнике собирается 1,1 г (20%) бутадиена.

г) *Термическое расщепление бромного комплекса N-метилпирролидона.* Раствор комплекса, полученный из 50 мл N-МП и 16 г (0,1 моля) брома [10], нагревают при 170—175° 10 мин. При перегонке в вакууме при 90—110°/5 мм на стенках холодильника осаждается гидробромид N-МП, представляющий собой гигроскопичное вещество. Нейтрализацией его водным раствором едкого натра получают 5 г (50,5%) N-МП с т. кип. 200°/680 мм, n_D^{20} 1,4668, d_4^{20} 1,027.

д) *Дегалогенирование бромной и хлорной меди (восстановление).* Смесь 30 г (0,34 моля) N-МП и 22,5 г (0,1 моля) $CuBr_2$ при перемешивании нагревают 30 мин при температуре реакционной смеси 180—200° в условиях отгонки. После отгонки N-МП к оставшейся в реакционной колбе черной массе добавляют конц. раствор бромида калия, смесь фильтруют от смолы. После добавления к фильтрату 500 мл воды осаждается $CuBr$. Фильтрацией получают 12,5 г (87%) $CuBr$.

Аналогично из 12,5 г (0,1 моля) $CuCl_2$ получают 6 г (60%) $CuCl$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

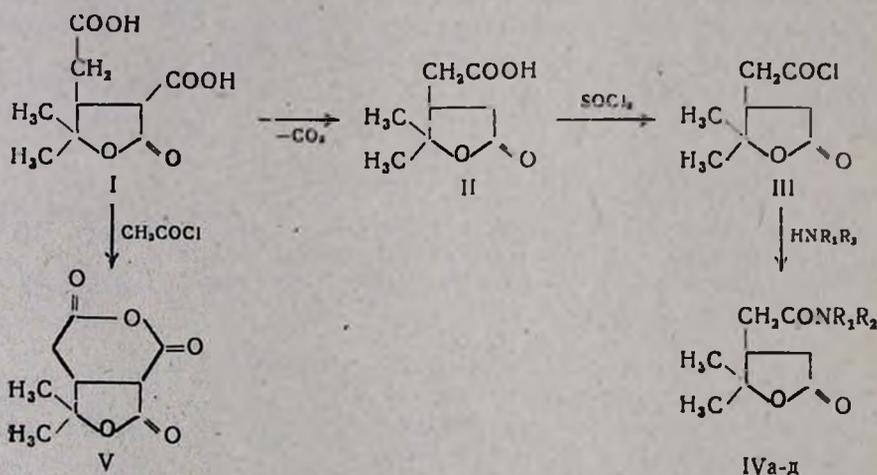
1. Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений, Лен. университет, под ред. Т. А. Фаворской и Т. М. Темниковой, 1971 г., стр. 127.
2. А. Т. Бабаян, А. Х. Гюльназарян, А. Т. Саакян, Дж. В. Григорян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 655 (1979).
3. Словарь орг. соед., т. 3, 1949, стр. 643.
4. А. П. Терентьев, Е. Виноградова, ЖОХ, 14, 1044 (1944).
5. Краткая хим. энциклопедия, т. I, 1961, стр. 88.
6. Краткая хим. энциклопедия, т. 3, 1964, стр. 188.
7. Словарь орг. соед., т. I, 1949, стр. 334.
8. Словарь орг. соед., т. I, 1949, стр. 684.
9. Словарь орг. соед., т. I, 1949, стр. 48.
10. W. E. Daniels, M. E. Cniddlx, S. A. Glickman, J. Org. Chem., 28, 573 (1963).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ
 LXXXIII. НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
 КАРБОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРО-2-ФУРАНОНОВ

А. А. АВETИСЯН и В. В. ОВСЕПЯН
 Ереванский государственный университет
 Поступило 28 X 1982

Многие производные тетрагидро-2-фуранона обладают биологической активностью с широким диапазоном действия и могут найти применение в качестве лекарственных препаратов, гербицидов и инсектицидов [1—3]. Следовательно, синтез новых производных тетрагидро-2-фуранона [4, 5] представляет определенный интерес.

Взаимодействием тетрагидро-4-(карбоксиметил)-5,5-диметил-2-фуранона (II) с 5-кратным избытком хлористого тионила при комнатной температуре нами получен тетрагидро-4-[(хлорформил)метил]-5,5-диметил-2-фуранон (III). При действии первичных и вторичных аминов на III образуются с высокими выходами соответствующие тетрагидро-4-[(N-моно или N,N-диалкил)карбоксамидометил]-5,5-диметил-2-фураноны (IVa-д).



IV. а) $R_1=R_2=CH_3$; б) C_2H_5 ; в) C_3H_7 ; г) *изо*- C_3H_7 ; д) $R_1=H$, $R_2=n-C_4H_9$

Показано также, что I с хлористым ацетилом образует 2,2-диметилтетрагидрофуоро[3,4-с]тетрагидропиран-3,4,6-трион (V).

Структура полученных продуктов установлена данными ИК и ПМР спектроскопии. Чистота продуктов проверялась методом ТСХ (табл.).

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных продуктов сняты в тонком слое на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R-20B» (60 МГц) в

(СД₃)₂СО с ТМС в качестве внутреннего стандарта. ТСХ проводили в незакрепленном слое на пластинке 20×10 см, используя в качестве носителя силикагель марки Л 5/4Б.

Тетрагидро-4-[(хлорформил)метил]-5,5,диметил-2-фуранон (III).
 К 5,13 г (0,03 моля) II добавили 16,8 г (0,15 моля) хлористого тионила. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 2 дня. Отогнали избыток тионила и остаток перекристаллизовали из абс. бензола. Получили 5,6 г (98%) III с т. пл. 69—70°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1760 (С=О лакт.), 1820 (С=О ангидрид.). Найдено %: С 50,24; Н 4,92; Cl 19,11. С₈Н₁₁О₃Cl. Вычислено %: С 50,65; Н 5,27; Cl 18,73. R_f 0,56 (ацетон-бензол, 1:2).

2,2-Диметилтетрагидрофуро[3,4-с]тетрагидропиран-3,4,6-трион (V).
 К 4,30 г (0,02 моля) I добавили 7,8 г (0,1 моля) хлористого ацетила и кипятили до прекращения выделения хлористого водорода. Кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из абс. бензола. Получили 3,8 г (97%) V, с т. пл. 185—187°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1770 (С=О лакт.), 1785, 1825 (С=О ангидрид). ПМР спектр, δ , м. ν : 1,3 с (3H), 1,5 с (3H), 2,6 нераз. м. (1H), 2,7 м (2H), 3,12 д (1H, J=7,5 Гц). Найдено %: С 55,00; Н 5,01. С₉Н₁₀О₅. Вычислено %: С 54,50; Н 5,05. R_f 0,83 (ацетон-бензол-гексан, 3:1:1).

Взаимодействие тетрагидро-4-[(хлорформил)метил]-5,5-диметил-2-фуранона III с аминами. Раствор 5,8 г (0,02 моля) III в 10 мл абс. бензола или ацетона охлаждали до 0—5° и медленно при перемешивании добавили 0,06 моля амина. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из бензола. Физико-химические константы синтезированных амидов IVа-д приведены в табл. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1675—1680 (С=О амид.), 1760—1770 (С=О лакт.).

Таблица

Физико-химические константы соединений IVа-д

IV	Выход, %	Т. пл., °С	R _f *	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
а	97	185—187	0,82	50,22	7,90	6,12	50,20	7,11	5,85
б	99	125—126	0,75	55,16	7,35	5,66	54,90	7,86	5,26
в	98	168—170	0,70	64,40	9,21	6,00	63,73	9,79	5,49
г	98	174—176	0,67	63,54	9,63	5,80	63,73	9,79	5,49
д	95	86—88	0,73	54,80	7,94	5,31	54,90	7,86	5,26

* ТСХ: ССl₄ — ацетон, 1:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, Усп. хим., 46, 1250 (1977).
2. В. И. Завражнов, Ф. Г. Пономарев, в кн. «Электроника и химия в кардиологии», Воронеж, Изд. Воронежского ун-та, 1964, стр. 386, 1957, стр. 348.
3. И. А. Руцкий, Ф. Г. Пономарев, ДАН СССР, 187, 1175 (1969).
4. А. Takeda, S. Tsuboi, J. Org. Chem., 38, 4148 (1973).
5. Авт. свид. СССР № 672200 (1979), Бюлл. изобр. № 25 (1979).

СИНТЕЗ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ГИДРАЗИНТЕТРАГИДРОПИРАНА

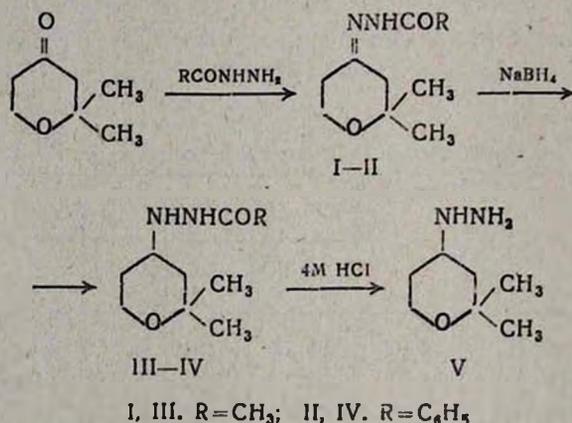
Р. С. ВАРТАНЯН, Л. О. АВЕТЯН, С. А. КАРАМЯН и Р. А. АКОПЯН

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

Поступило 30 XII 1982

В литературе описано большое число 4-функционально замещенных производных 4-Н-тетрагидропиранов, однако отсутствуют сведения о 4-гидразинтетрагидропиранах [1]. Последние могут явиться исходными для синтеза ряда неконденсированных бигетероциклических соединений, представляющих интерес в качестве биологически активных веществ.

Попытки получения 2,2-диметил-4-гидразинтетрагидропирана взаимодействием 2,2-диметил-4-хлортetraгидропирана с гидразином [1, 3] или же 2,2-диметил-4-аминотetraгидропирана с гидроксилламин-О-сульфонокислотой [4] к успеху не привели. Препаративный путь получения был разработан исходя из 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она—взаимодействием его с гидразидами уксусной или бензойной кислот с последующим восстановлением образовавшихся гидразонов в гидразины [5] и кислотным гидролизом по схеме:



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием 5% силикона ХЕ-60 на хромато-не N-AW, силианизированном ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60».

Ацилгидразоны 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I, II). Смесь 0,1 моля 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она и 0,1 моля ацетил- или бензоилгидразина перемешивают 10—15 мин. Наблюдается повышение температуры реакционной смеси на 5—10°, после чего содержимое колбы

кристаллизуется. При использовании бензоилгидразина после образования кристаллического вещества добавляют 25 мл этилового спирта, нагревают до растворения образовавшегося осадка и перемешивают 1 ч при этой же температуре, после чего спирт отгоняют при низком давлении. Продукт перекристаллизовывают из ацетона.

Выход I 17,5 г (95,1%), т. пл. 127—128°. Найдено %: С 58,58; Н 8,67; N 14,80. $C_9H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: С 58,67; Н 8,75; N 15,21. ИК спектр, cm^{-1} : 1560 (C=N), 1670 (NCO), 3200 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3 + TMC$), δ , м. д.: 1,16 с (6H, $2CH_3$), 1,6—2,5 м (4H, 3 и 5- CH_2), 2,16 с (3H, CH_3CO), 3,6—3,93 м (2H, CH_2O), 10,06 с (1H, NHCO).

Выход II 24,15 г (98,1%), т. пл. 160°. Найдено %: С 68,40; Н 7,24; N 11,60. $C_{14}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 68,26; Н 7,37; N 11,37; ИК спектр, cm^{-1} : 1670 (NCO); 1580 (C=N), 3200—3300 (NH). ПМР спектр ($CCl_4 + TMC$), δ , м. д.: 1,16 с (6H, $2CH_3$), 2,23—2,5 м (4H, 3 и 5- CH_2), 3,56—3,9 м (2H, CH_2O), 7,83 м (5H, C_6H_5), 9,26 с (1H, NHCO).

1-Ацетил-2-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)гидразин (III). К 0,1 моля ацилгидраза I или II в 50 мл воды в течение 5 ч порциями добавляют 0,2 моля (7,6 г) боргидрида натрия. Смесь перемешивают 20 ч при комнатной температуре. Насыщают углекислым калием. Органический слой экстрагируют хлороформом, высушивают над серноокислым магнесом. После удаления растворителя перегонкой получают 15,9 г (85,49%) III, т. кип. 154—156°/2 мм. Найдено %: С 58,01; Н 9,91; N 15,25. $C_9H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 57,99; Н 9,73; N 15,02. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (NCO), 3200—3300 (NH). ПМР спектр ($CCl_4 + TMC$), δ , м. д.: 0,83 с (6H, $2CH_3$), 1,16—1,6 м (4H, 3'- CH_2 и 5'- CH_2), 1,6 с (3H, CH_3CO), 2,46—3,06 м (1H, 4'-CH), 3,1—3,56 м (2H, CH_2O), 4 с (1H, NH), 8,63 с (1H, NHCO).

1-Бензоил-2-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)гидразин (IV). Аналогично получают IV. Выход 20,9 г (84,4%), т. пл. 95°. Найдено %: С 68,36; Н 7,98; N 11,48. $C_{14}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 68,68; Н 8,11; N 11,28. ИК спектр, cm^{-1} : 1680 (NCO), 3245 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3 + TMC$), δ , м. д.: 1,13 с и 1,23 с (6H, $2CH_3$), 1,36—2 м (4H, 3'- CH_2 , 5'- CH_2), 3—3,4 м (1H, 4'-CH), 4,93 с (1H, NH), 7,3—8 м (5H, C_6H_5), 8,83 с (1H, NHCO).

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-илгидразин (V). Смесь 0,1 моля ацилгидразина III или IV, 6 мл 4M соляной кислоты и 60 мл этилового спирта кипятят 5—6 ч, спирт и воду отгоняют до достижения температуры 104—105°. Охлаждают, порциями добавляют 19 г гидроокиси натрия, экстрагируют эфиром, высушивают над гидроокисью натрия и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Выход 9,3 г (64,6%), т. кип. 90°/1 мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 0,9892. Найдено %: С 58,50; Н 11,32; N 20,01. $C_7H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 58,25; Н 11,17; N 19,41. ИК спектр, cm^{-1} : 3200—3400 (NH). ПМР спектр ($CCl_4 + TMC$), δ , м. д.: 1,06 с (6H, $2CH_3$), 1,23—1,9 м (4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 2,6—2,76 м (1H, 4-CH), 2,86 с (3H, NH—NH₂), 3,33—3,66 м (2H, CH_2O).

1. Р. С. Вартамян, Арм. хим. ж., 34, 728 (1981).
2. И. И. Гриндберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 32, 874 (1962).
3. I. H. Blal, W. K. Hoya, H. A. Lelser, J. Am. Chem. Soc., 81, 2527 (1959).
4. R. Ohme, E. Sermit, H. Sterk, J. Pr. Chem., 37, 257 (1968).
5. J. R. Nulu, J. Nematollahi, Tetrah. Lett., 17, 1321 (1969).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 126—127 (1984 г.)

УДК 547.23+547.233/223+542.951.8+542.958

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXV. БРОМИРОВАНИЕ ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА

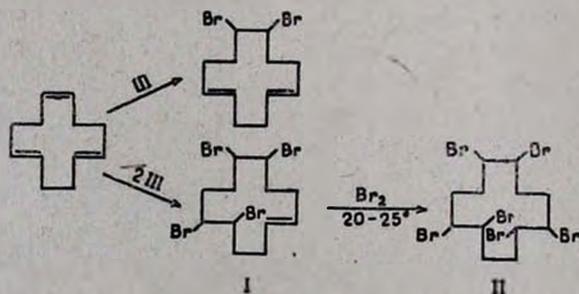
А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, Б. В. НЕЛЮБИН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 I 1983

Тетра- и гексабромпроизводные циклододекатриена (ЦДДТ)—1,2,5,6-тетрабром-9-циклододецан (I) и 1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан (II)—находят широкое применение в качестве антипиренов. Бромирование ЦДДТ обычно осуществляется элементарным бромом [1].

Как известно, для бромирования непредельных соединений широко применяются комплексы брома [2—4]. Настоящая работа посвящена бромированию ЦДДТ комплексом 1,4-бис-приметиламмоний-2-бутендибромид—бром (I/1) [III], описанным нами ранее [5, 6]. При бромировании ЦДДТ комплексом III нам удалось, меняя молярное соотношение комплекса и ЦДДТ (1 : 1, 1 : 2), получить не описанные в литературе 1,2-дибром-5,9-циклододекадиен и 1,2,5,6-тетрабром-9-циклододецан [1]. При 4-кратном избытке комплекса III была получена смесь I и II (по данным ПМР, соотношение ~ 1 : 4). При бромировании вышеназванной смеси или тетрабромида I элементарным бромом при 20—25° получается гексабромид II.



ПМР спектры сняты в четыреххлористом углероде на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химсдвиги приведены в шкале относительно ТМС.

Взаимодействие ЦДДТ с комплексом III, соотношения 1:1 и 1:2. К смеси 4,9 г (0,01 моля) или 9,8 г (0,02 моля) комплекса III в 10 мл хлороформа при непрерывном перемешивании добавляли по каплям 1,62 г (0,01 моля). ЦДДТ. После нагревания реакционной смеси до 55—60° (2 и 7 ч, соответственно) фильтрованием выделяли регенерированную ЧАС. Хлороформный слой сушили сульфатом магния. После удаления хлороформа выделено в первом случае 3,2 г (~100%) сырого дибромид. При перегонке основная часть осмолилась. Получено 1,3 г (41%) 1,2-дибром-5,9-циклододекадиена с т. кип. 156°/3 мм, n_D^{20} 1,5655. Найдено %: С 45,12; Н 5,62; Вг 50,00. $C_{12}H_{18}Br_2$. Вычислено %: С 44,72; Н 5,59; Вг 49,68. Спектр ПМР, δ , м. д.: (ССu) 2,2 (широкий, 12Н, CH_2 -), 4,5 (широкий, 2Н, $CHBr$ -), 5,5 (широкий, 4Н, $CH=$). Во втором случае выделено 4,7 г (98,5%) сырого I с т. пл. 129—130°, плавящегося после перекристаллизации из этанола при 161—162° [1]. Спектр ПМР, δ , м. д.: (ССl₄) 2,2 (широкий, 12Н, CH_2 -), 4,5 (широкий, 4Н, $CHBr$ -), 5,4 (широкий, 2Н, $CH=$).

Взаимодействие ЦДДТ с комплексом III, соотношение 1:4. Реакцию проводили аналогично предыдущей. К 4,9 г (0,01 моля) комплекса в 10 мл хлороформа добавляли 0,4 г (0,0025 моля) ЦДДТ. После 7-часового нагревания при 60—65° фильтрованием отделяли регенерированную исходную ЧАС и непрореагировавший комплекс. Из хлороформного слоя после удаления растворителя выделено 1,4 г кристаллического вещества, которое, согласно данным ПМР, представляет собой смесь I и II в соотношении ~1:4 (на основании сравнения интегральных интенсивностей сигналов протонов при двойной связи и $CHBr$).

1,2,5,6,9,10-Гексабромциклододекан (II). 4,9 г (0,01 моля) комплекса III и 0,81 г (0,005 моля) ЦДДТ в 20 мл хлороформа нагревали (60°) при перемешивании 7 ч. После удаления регенерированной исходной ЧАС к хлороформному раствору при 20—25° добавляли 0,8 г (0,005 моля) брома. После удаления хлороформа получено 2,5 г (96,6%) сырого II с т. пл. 122—125°. Найдено %: С 23,66; Н 2,95; Вг 75,05. $C_{12}H_{18}Br_6$. Вычислено %: С 22,43; Н 2,80; Вг 74,77. После перекристаллизации из этанола получено белое кристаллическое вещество (76%) с т. пл. 195—196° [7]. Найдено %: С 21,77; Н 2,87; Вг 75,03.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Захаркин, В. В. Корневи, ДАН СССР, 132, 1078 (1960).
2. M. J. Frazer, W. Gerrard, J. Chem. Soc., 1955. 3628.
3. А. В. Домбровский, ЖОХ, 24, 610 (1954).
4. B. Stanovnik, M. Tišler, J. Dronovšek, Synthesis, 1981. 987.
5. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
6. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
7. Hiroshi Takahashi, Osaka Kogyo Gijyutsu Shikensho Hokokoku, № 325, 1—50 (1965) [С. А., 67, 53755 (1967)].

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА
НА ТЕМПЕРАТУРУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА
С КИСЛОРОДОМ

В работах [1, 2] установлено, что смесь ацетальдегида с кислородом в присутствии незначительных количеств $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, адсорбированной на поверхности реактора, самовоспламеняется при низких температурах, и эта температура в значительной мере зависит от соотношения S/V . В данном сообщении приводятся результаты изучения влияния обработки поверхности реакционного сосуда, которая, как известно [3], оказывает сильное воздействие на скорость гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты. Эксперименты проводились в одинаковых кварцевых реакторах ($l=20$ см, $d=3$ см), обработанных насыщенными водными растворами KCl , LiCl , а также борной кислотой. Методика эксперимента описана в [1, 2]. Смесь ацетальдегида с кислородом в соотношении 1 : 0,75, содержащая различные количества надуксусной кислоты, подавалась в реактор. Общее давление смеси составляло 90—100 тор. Опыты проводились в следующем порядке: реактор с рабочей смесью помещался в дьюар с жидким азотом и после полного вымораживания ацетальдегида и надуксусной кислоты вводился в нагретую до 400° электрическую печь. Для регистрации температуры к наружной поверхности реактора плотно прикладывался спай тонкой хромель-алюмелевой термопары, показания которой регистрировались на осциллографе Н-117. Одновременно на осциллографе Н-117 велась запись интенсивности свечения при воспламенении с помощью системы световод—чувствительный ФЭУ (производства ВНИИОФИ)—осциллографа С8-13 и Н-117.

Полученные результаты представлены в таблице.

Из таблицы видно, что в присутствии небольших количеств надуксусной кислоты температура воспламенения смеси ацетальдегида с кислородом сильно понижается. Если в реакторе, обработанном реакцией, она составляет $154\text{—}186^\circ$, то в реакторах, обработанных солями, падает до $83\text{—}88^\circ$. В реакторе, промытом борной кислотой, смесь CH_3CHO с O_2 воспламеняется практически при комнатной температуре. В отсутствие надуксусной кислоты в исходной смеси она самовоспламеняется при $\approx 164,5^\circ$. Из предыдущих исследований [4] следовало, что хотя при этой обработке скорость распада надуксусной кислоты очень мала, однако ввиду малой скорости гетерогенной гибели радикалов их выход в газовую фазу большой.

Из приведенных данных следует, что температура воспламенения смесей ацетальдегида с кислородом сильно зависит от характера обработки реактора. При практически одинаковых концентрациях (подчеркнутых в таблице) надуксусной кислоты в исходной смеси в реакторе, об-

работанном реакцией, она составляет 154°, при обработке борной кислотой температура резко падает до 29,4°. В реакторах, промытых KCl и LiCl, воспламенение происходит при 83—85°.

Таблица

Влияние обработки реактора на температуру воспламенения смеси $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{O}_2 = 1 : 0,75$; $P \approx 100 \text{ тор}$

Обработка поверхности	$P_{\text{CH}_3\text{CHO}, \text{O}_2}$, тор	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспл. в отсутствие надкислоты, °С
реакцией	3,0	154	213—220
	0,5	186	
	0,024	186	
KCl	3,6	84,5	188,6
	3,4	84,5	
	1,5	88,2	
LiCl	2,9	83,3	200,9
	1,7	83,3	
	1,0	85,7	
	0,9	88,2	
борной кислотой	3,6	29,4	164,5
	3,2	29,4	
	2,3	32,0	
	2,1	41,6	

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 266, 1145 (1981).
2. А. М. Арустамян, Г. А. Арутюнян, М. П. Демирчян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 36, 59 (1983).
3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
4. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).

А. Г. ДОРУНЦ,
А. М. АРУСТАМЯН,
А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 X 1983

Ճիգիկական Բիմիա

Կորապետյան Ա. Ջ., Նիսիայան Օ. Մ., Մանրաշյան Ա. Ն. — Եզրթայական դատաֆազ *եւեկցիանների ազգեցուցչության տակ պիտի անորդանական միացուցչուանների փոխարկումը* II, Ածխաջրածնի զագաֆազ *եւեկցիանների ազգեցուցչության տակ պիտի անորդանական միացուցչուանների փոխարկումը* 73

Վարդիբեայան Գ. Յ., Կորապետյան Ա. Ջ., Նիսիայան Օ. Մ., Գյուլզաղյան Ա. Ա., Մանրաշյան Ա. Ն. — Եծծրային զագի ազգեցուցչուանը *խայկուպիբիտի փոխարկման պրոցեսի վրա բնական զագի օքսիդացման շղթայական եւեկցիայի հետ կոնտակտի պայմաններում* 76

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Մալխասյան Ա. Յ., Ասատրյան Է. Մ., Սանակյան Ն. Լ., Կաստանցյան Վ. Ա., Մարաշյան Գ. Գ., Արուսեանց Գ. Գ. — 1,4-Դիքլոր-3-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի պղնձի նաֆտենատով կատալիզովո իզոմերման *եւեկցիայի կինետիկան* 81

Ա.Նայիսիկ Բիմիա

Հովսեփյան Ս. Ն., Միրայիյան Ջ. Ա., Տեհ Չան Կիմ — Պլաստիկ միկրոդրոմային քանակներէ էքստրակցիոն-ֆոտոմեաբիական որոշումը *բյուրեղային մանիշակագուշուով* 86

Մեղրոյան Հ. Ա., Բոշարյան Ա. Ա. — Անտիմոնի օքսագործումը որպես *սնդիկի կլանիչ ածխածնի, ջրածնի և սնդիկի համատեղ միկրոդրոման ժամանակ* 92

Օրգանական Բիմիա

Ղափլանյան Է. Ս., Ազամյան Ա. Պ., Թաղեոսյան Ն. Յ., Մկրտչյան Ա. Մ., Մկրյան Գ. Մ. — Դիեների և նրանց ածանցյալների ջիմիա XXI. Բուտադենի ջրբածանցյալների սինթեզը 1,3-դիքլոր-1-բուտենի հիման վրա 95

Առաքելովա Ս. Վ., Կալայշյան Ա. Ս., Կուրդիյան Կ. Ա. — 2-Հալոալիլ էթերների ստացման մեթոդ 101

Գեորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ա., Դվորյանչիկով Ա. Ի., Հախնազարյան Ա. Ա., Արզումանյան Մ. Գ. — 4-Ֆլորատրոպիկոլոպիլանների զեհիդրոքլորացման ժամանակ կատամինի և կրաուն-էթերների համեմատական կատալիտիկ ախտիվուցչայն մի քանի հարցեր 104

Վարդանյան Ռ. Ս., Ղազարյան Ժ. Վ., Մաղակյան Վ. Ն. — Նոր չկոնդենացված բինտերցիկլիկ միացուցչուանների՝ 2,2-դիմեթիլտետրապրոպիլոպիլանների ածանցյալների սինթեզը 108

Կարն Եւզոդուցումներ

Գյուլբուղայան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — 1-Ֆենիլ-3-մեթիլ-6-պիրազոլոնի 4-ալիլային ածանցյալները և նրանց փոխադրեցուցչուանը բրոմի հետ 112

Կուկուբ Վ. Պ., Բալայշիմա Ն. Ա., Չուխաշյան Գ. Ա. — Չհագրեցած միացուցչուանների վերականգնումը ջրում մեղմ պայմաններում 115

Չուխաշյան Գ. Ա., Կարապետյան Ռ. Գ., Բաբայան Կ. Ն. — Հալոգենօրգանական միացուցչուանների զեհալոգենացումը միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ III. Բուտենների, բուտենի հալոգենածանցյալների զեհալոգենացումը 116

Կուրդիյան Կ. Ա., Կալայշյան Ա. Ս. — N-Մեթիլպիրոլիդոնը որպես զեհալոգենացնող միացուցչուան 119

Ավետիսյան Ա. Ա., Հովսեփյան Վ. Վ. — Հետազոտուցչուաններ լակտոնների բնագավառում LXXXIII. Կարբոքսի տեղակալված տետրապրոպ-2-ֆլորանոնների մի քանի փոխարկումներ 122

Վարդանյան Ռ. Ս., Ավետյան Լ. Հ., Քարամյան Ս. Ա., Հակոբյան Ռ. Հ. — 2,2-Դիմեթիլհիդրոզինտետրապրոպիլոպիլան-4-իլ հիդրոզինի ստացումը 124

Գյուլնազարյան Ա. Խ., Խաչատրյան Ն. Ղ., Նեյուբից Բ. Վ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտուցչուաններ ամինների և ամոնիումային միացուցչուանների բնագավառում CLXXV. Ցիկլոդեհիդրատիների բրոմացումը 126

Նամակներ Խամբագուրյանը

Դորուց Ա. Գ., Առուստամյան Ա. Մ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ռեակտորի մակերևույթի մշակման ազգեցուցչուան ացետալդեհիդ-թթվածին խառնուրդի բունկման ջերմաստիճանի վրա 128

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая химия

<i>Карпетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А.</i> — Превращение твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций. II. Влияние кислорода и углеводорода на реакцию превращения халькопирита в процессе окисления углеводородов . . .	73
<i>Вардересян Г. Ц., Карпетян А. З., Ниазян О. М., Гюльзадян А. А., Манташян А. А.</i> — Влияние добавок SO ₂ газа на процесс превращения халькопирита при контактировании с цепной реакцией окисления природного газа	76
<i>Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Марджанян Г. Г., Арунянц Г. Г.</i> — Кинетика катализируемой нафтеном меди реакции изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен	81

Аналитическая химия

<i>Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Тьен-Чан Ким</i> — Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств платины кристаллическим фиолетовым	86
<i>Мегроян Р. А., Кочарян А. А.</i> — Совместное микроопределение углерода, водорода и ртути с применением сурьмы в качестве поглотителя ртути	92

Органическая химия

<i>Каплянц Э. Е., Адамян А. П., Татевосян Н. Ц., Мкртчян А. М., Мкрян Г. М.</i> — Химия диенов и их производных. XXI. Синтез хлорпроизводных бутадиена на основе 1,2-дихлор-1-бутена	95
<i>Аракелова С. В., Калайджян А. Е., Кургинян К. А.</i> — Способ получения 2-галоидаллиловых эфиров	101
<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г.</i> — Некоторые вопросы относительной каталитической активности катамина и краун-эфиров при дегидрохлорировании 4-хлортетрагидропиранов	104
<i>Вартанян Р. С., Казарян Ж. В., Мадакян В. Н.</i> — Синтез новых неконденсированных бигетероциклических соединений — производных 2,2-димилтетрагидротриопирана	108

Краткие сообщения

<i>Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.</i> — 4-Аллильные производные 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и их взаимодействие с бромом	112
<i>Куколев В. П., Балюшина Н. А., Чухаджян Г. А., Матосян В. А.</i> — Каталитическое восстановление непредельных соединений в воде в мягких условиях	115
<i>Чухаджян Г. А., Карпетян Р. Г., Бабаян К. Н.</i> — Дегалондирование галондорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. III. Дегалондирование галондпроизводных бутенов и бутинов	116
<i>Кургинян К. А., Калайджян А. Е.</i> — N-Метилпирролидон как дегалогенирующий агент	119
<i>Аветисян А. А., Овсепян В. В.</i> — Исследования в области лактонов. LXXXIII. Некоторые химические превращения карбоксизамещенных тетрагидро-2-фуранонов	122
<i>Вартанян Р. С., Аветян Л. О., Карамян С. А., Акопян Р. А.</i> — Синтез 2,2-диметил-4-гидразинтетрагидропирана	124
<i>Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Нелюбин Б. В., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области амнов и аммониевых соединений. CLXXV. Бромирование циклодекатриена	126

Письма в редакцию

<i>Доруц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б.</i> — Влияние обработки поверхности реактора на температуру воспламенения ацетальдегида с кислородом	128
---	-----

CONTENTS

Physical Chemistry

- Karapetian A. Z., Niazian O. M., Mantashian A. A.* — II. The Influence of Oxygen and Hydrocarbons on the Transformation Reaction of Chalcopyrite (CuFeS_2) in the Oxidation Process of Hydrocarbons 73
- Vardereslian G. Ts., Karapetian A. Z., Niazian O. M., Gyulzadian A. A., Mantashian A. A.* — The Influence of Sulphur dioxide on the Transformation Process of Chalcopyrite in Contact with the Chain Oxidation Reaction of Natural Gas 76
- Martirosian G. T., Malkhasian A. Ts., Asatrian E. M., Suaklan N. L., Kostandian V. A., Marjanian G. G., Aruniants G. G.* — The Isomerization Reaction Kinetics of 1,4-Dichloro-2-Butene to 3,4-Dichloro-1-butene Catalyzed by Cupric Naphthenate 81

Analytical Chemistry

- Ovseplan Ye. N., Mikaellian Dj. A., Tien Chan Kim* — Extractive-Absorptiometric Determination of Microgram Amounts of Platinum with Crystalline Violet 86
- Megroyan R. A., Kocharian A. A.* — A Simultaneous Microdetermination of Carbon, Hydrogen and Mercury Using Antimony as the Mercury Absorbent 92

Organic Chemistry

- Kaplanian E. Ye, Adamian A. P., Tatevoslian N. Ts., Mkrtchian A. M., Mkrian G. M.* — The Chemistry of Dienes and their Derivatives. XXI. Synthesis of Butadiene Chloro-Derivatives on the Basis of 1,3-Dichloro-1-Butene 95
- Arakelova S. V., Kalayjian A. Ye., Kurgintan K. A.* — A Method for the Preparation of 2-Haloallyl Ethers 101
- Guevorkian A. A., Arakellian A. S., Dvorlanchikov A. I., Akhnazarian A. A., Arzumanian M. G.* — Some Aspects of the Relative Catalytic Activity of Catamine and Crown Ethers During the Dehydrochlorination of 4-Chlorotetrahydropyrans 104
- Vartanian R. S., Kazarian Zh. V., Madakian V. N.* — Synthesis of New Noncondensed Biheterocyclic Compounds, Derivatives of 2,2-Dimethyltetrahydrothiopyran 108

Short Communications

- Gyalbuduglan L. V., Alexanian I. L.* — 4-Allyl Derivatives of 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolone and Their Interaction with Bromine 112
- Kukolev V. P., Balyushina N. A., Chukhajlan G. A., Matoslian V. A.* — Catalytic Reduction of Unsaturated Compounds in Water under Mild Conditions 115
- Chukhajlan G. A., Karapetian R. G., Babayan K. N.* — Dehalogenation of Organic Halides Using Interphase Transfer Catalysts. III. Dehalogenation of Halogen Derivatives of Butenes and Butynes 116
- Kurgintan K. A., Kalayjian A. E.* — N-Methylpyrrolidone as a Dehalogenating Agent 116
- Avetissian A. A., Ovseplan V. V.* — Research in the Field of Lactones. LXXXIII. Some Transformations of Carboxy-Substituted Tetrahydro-2-Furanones 122
- Vartanian R. S., Avettan L. O., Karamian S. A., Aboptan R. A.* — Synthesis of 2,2-Dimethyl-4-hydrazinotetrahydropyrans 12
- Gyulnazarian A. Kh., Khachatryan N. G., Nelyubln B. V., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXV. Bromination of Cyclododecatriene 126

Letters of the Editor

- Dorunts A. G., Arustamian A. M., Nalbandian A. B.* — The Influence of the Treatment of Reactor Surface on the Temperature of Ignition of Acetaldehyde with Oxygen 128