

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

Կ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-  
կոբյան, Հ. Ա. Մանեիրյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,  
Յ. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ.  
խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Տեր-Գանիբյան (պատմ. 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)

## МЕРКУРИРОВАНИЕ И ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 III 1984

Собран и систематизирован литературный материал относительно меркурирования и демеркурирования непредельных систем. Показана полезность реакции сопряженного присоединения с участием солей ртути для функционализации алкенов, алкинов и их функционально замещенных производных.

Библ. ссылок 295.

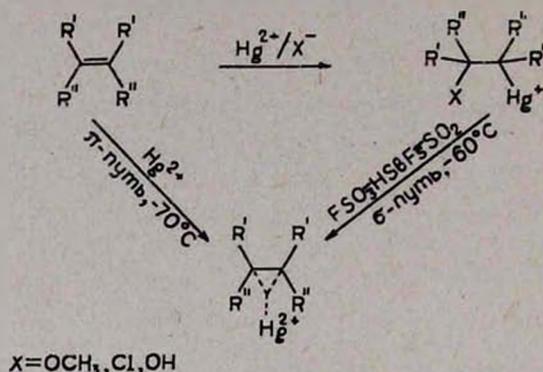
### В в е д е н и е

В периодической зарубежной литературе в разное время появились обзоры Чатта [1], Райта [2], Китчинга [3], а также Ларока [4, 5], посвященные реакциям сольвомеркурирования-демеркурирования непредельных систем. Под авторством Зейферта в журналах «Organomet. Chem.» и «Organomet. Chem. Revs.» публикуются ежегодные сообщения, охватывающие реакции ртутьорганических соединений [6—14]. В отечественной литературе Несмеяновым [15], Зефировым [16], Реутовым [17] и Смитом [18] обобщен и обсужден ряд вопросов химии ртутьорганических соединений, в частности, касающихся стереохимии и химизма оксамеркурирования-демеркурирования. Однако, несмотря на обилие литературного и экспериментального материала, в отечественной литературе нет обобщенного обзора по реакциям сольвомеркурирования-демеркурирования непредельных систем. В связи с этим мы задались целью систематизировать основные закономерности реакций аддитивного меркурирования, а также сопряженного меркурирования-демеркурирования непредельных систем, при этом основное внимание уделено работам последних лет. В обзоре не освещены реакции присоединения к кратным связям, протекающие в присутствии каталитических количеств солей ртути и кислот.

### 1. Реакции аддитивного меркурирования

К настоящему времени установлено, что в большинстве случаев соли ртути с алкенами дают продукты *транс*-присоединения и процесс протекает через промежуточную мостиковую частицу—меркуриний-ион, образование которой требует малой энергии активации [3, 16, 19, 20]. Была показана возможность получения подобных мостиковых ионов двумя путями:  $\sigma$ -путь, ионизация соответствующих  $\beta$ -замещенных

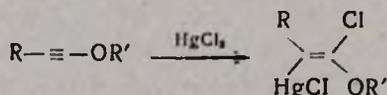
ртуторганических соединений; и  $\pi$ -путь—прямое меркурирование алкенов [21—24].



Ионы ртуриины достаточно устойчивы при низких температурах, что дает возможность характеризовать их данными ЯМР спектров. Этим методом было установлено, что по своей природе они близки к  $\pi$ -комплексам [21—26].

Ряд ценных закономерностей меркурирования кратных связей был выявлен изучением реакции в газовой фазе методом ион-циклотронного резонанса [27]. Показано, что скорость взаимодействия увеличивается с накопляемостью заместителей у двойной связи и меньше зависит от взаимного расположения последних. В жидкой фазе велики сольватирующее влияние растворителя и воздействие противоиона ртутных солей на стереохимию и скорость меркурирования. Было выявлено также, что лимитирующей стадией является взаимодействие иона ртуриины с нуклеофилом [27, 28].

Среди реакций меркурирования кратных связей особый интерес представляет присоединение солей ртути к виниловым эфирам, енаминам, кетену и его ацеталам, приводящее к производным  $\alpha$ -меркурированных альдегидов, иммониевых солей и кислот [29—32]. Ацетиленовые эфиры в аналогичных условиях образуют  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -хлормеркуривинилалкиловые эфиры, которые устойчивы только при температуре ниже  $20^\circ$  [33].



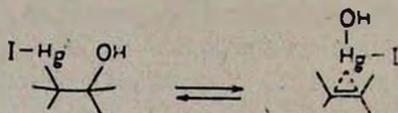
Большая заслуга в области исследования реакций присоединения солей ртути к ацетиленовым соединениям принадлежит Несмеянову, Фрейдлиной и другим. Они показали, что возможно не только *транс*-, но и *цис*-присоединение [15, 34—37]. Шялов, изучая механизм реакции присоединения хлорной ртути к ацетилену, установил, что это гетерогенная и автокаталитическая реакция, которая в отсутствие хлор-ионов протекает по механизму кольчатого комплекса [38], а в присутствии— по ионному тримолекулярному механизму, и приводит к *транс*-изомеру [34, 35, 39].



## II. Реакции сопряженного меркурирования-демеркурирования

Сопряженное меркурирование-демеркурирование кратных связей широко используется не только для выявления закономерностей реакций электрофильного присоединения, но и в качестве препаративного метода введения ряда функциональных групп в органические молекулы [4—14, 18, 50].

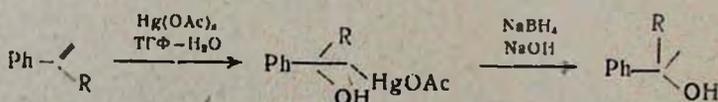
1. *Оксамеркурирование-демеркурирование.* Оксамеркурирование алкенов было открыто еще в 1900 г. Гофманом и Зандом [51—59]. В дальнейшем, исходя из необычной легкости распада образующихся соединений, Занд [60] предположил о существовании подвижного равновесия между молекулярной и «главновалентной» (гофмановской) формами.



В противоположность им, Маншо [61—65] считает эти соединения комплексными, т. к. они легко разлагаются на исходные компоненты при действии йодистого и цианистого калия, тиосульфидного натрия и т. д. Впоследствии Адамс [66], Марвел [67], Мидлтон [68, 69], Карозерс [70] опубликовали результаты, свидетельствующие в пользу гофмановского строения ртутьорганических соединений. Имеющийся материал показывает, что реакция протекает согласно правилу Марковникова и приводит к  $\beta$ -меркурированным спиртам, простым и сложным эфирам. Дальнейшее восстановление углерод-ртутной связи с помощью боргидрида натрия, гидразина, амальгамы натрия и др. открыло широкие возможности для синтеза спиртов, простых и сложных эфиров в мягких условиях и с высокими выходами [1, 2, 15—19, 51, 71—76].

а) *Гидроксимеркурирование.* Было установлено, что гидроксимеркурированию могут подвергаться как алкил-, так и арилзамещенные олефины [77—79], причем увеличение числа заместителей у кратной связи ведет к уменьшению относительной скорости гидроксимеркурирования [80]. На примере ациклических и моноциклических олефинов установлено, что имеет место *транс*-присоединение [16, 81, 82], однако в случае *транс*-циклооктена и -нонена [82, 83] и мостиковых бициклических соединений, пространственно затрудненных для *транс*-атаки, наблюдается *цис*-присоединение [16, 17]. В некоторых случаях констатировано, что реакция протекает региоспецифично [84].

Гидроксимеркурирование стирила и его производных, содержащих терминальную двойную связь, является региоспецифичным процессом и протекает по схеме:

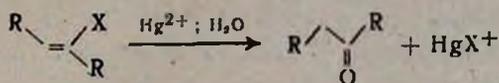


а в случае двузамещенной интернальной двойной связи реакция становится региоселективной [19, 77, 85].

Широкие исследования по корреляции структур непредельного соединения и интермедиата проведены в ряду бициклических мостиковых соединений [17]. Показано, что гидроксимеркурирование непредельных бициклических систем, в основном, протекает как экзо-*цис*-присоединение [86—90], поскольку в таких системах эндо-атака пространственно затруднена [91], образование плоского промежуточного состояния для *транс*-присоединения труднодостижимо [71]. Вместе с тем имеющиеся другие данные показывают, что как строение субстрата, так и природа лиганда в молекуле  $HgX_2$  может существенным образом изменить направление реакции [78, 85, 91—97].

Было выяснено, что гидроксимеркурирование виниловых эфиров протекает региоспецифично и в зависимости от степени замещенности кратной связи приводит к образованию либо  $\alpha$ -меркурированных альдегидов, либо кетонов [98—100].

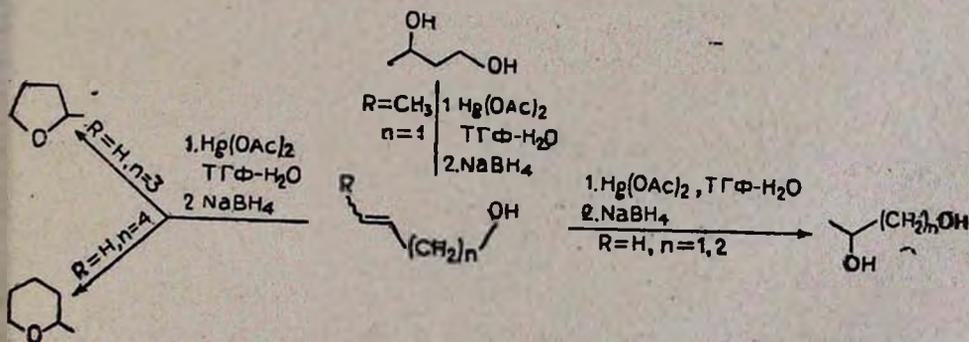
Взаимодействие солей ртути с винилгалогенидами в водной среде также приводит к карбонильным соединениям [101],



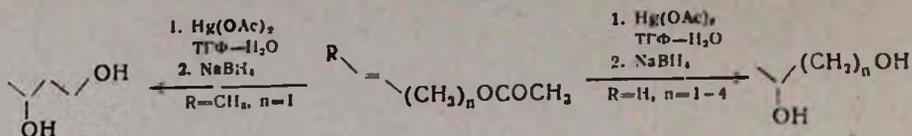
а гидроксимеркурированием кетена получается хлормеркуруксусная кислота [102].

В литературе имеются многочисленные данные по гидроксимеркурированию кремнийорганических соединений, содержащих кратные связи. Эти работы обсуждены Воронковым и Черновым [103], поэтому мы не остановимся на них. Здесь следует лишь отметить, что указанные реакции протекают против правила Марковникова, и что на региохимию присоединения сильное воздействие оказывают заместители, находящиеся как у двойной связи, так и у атома кремния [103].

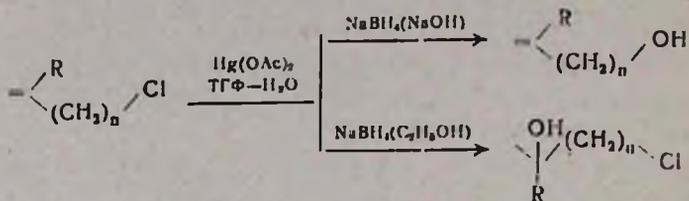
Брауном и Линчем показано, что метокси-, гидрокси-, ацетокси-, хлор-, элокси-, тиометилзамещенные алкены [104, 105] гладко гидроксимеркурируются в присутствии ацетата ртути в водном ТГФ. В случае спиртов реакция протекает по схеме:



Как и ожидалось, при введении в реакцию сложных эфиров образуются в основном диолы [104].



Любопытно, что если интермедиаты гидроксимеркурирования хлорзамещенных алкенов демеркурировать в водно-щелочной среде, образуются непредельные карбинолы, а в спиртовом растворе—в основном галогенгидрины [105].

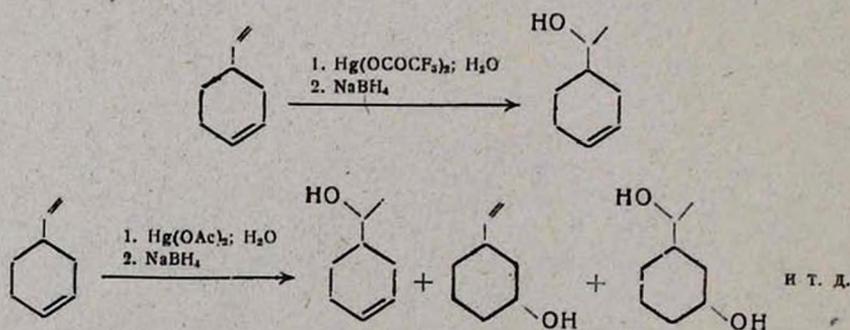


При гидроксимеркурировании-демеркурировании эпоксизамещенных алкенов в зависимости от положения функциональных групп получают оксирановый спирт, непредельные диолы, производные тетрагидрофурана и -пирана [105].

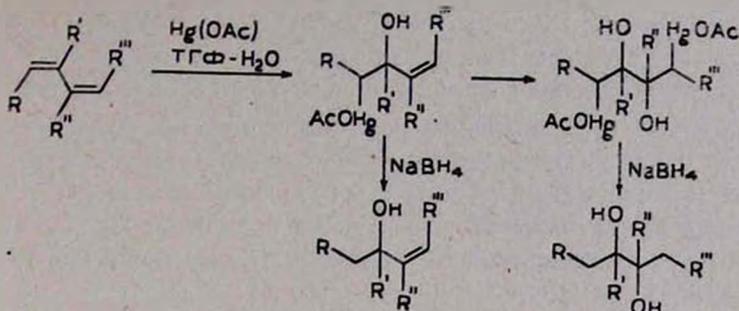
Интересно, что гидроксимеркурирование-демеркурирование метилкротилсульфида приводит к образованию 3-бутен-2-ола, в то время как аналогичная реакция с аллил-, 3-бутен-1-ил- и 4-пентен-1-илметилсульфидами дает гидроксилсодержащие тиоэфиры [105].

Большой интерес представляет электрофильное содействие солей ртути в реакциях гидроксимеркурирования диеновых углеводородов [106, 107].

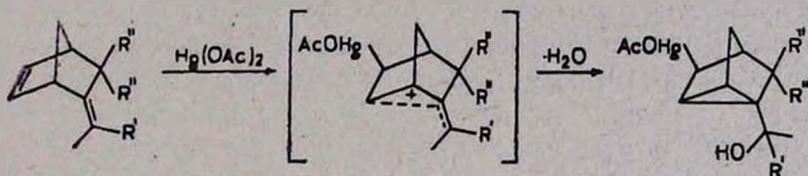
Установлено, что несимметричные изолированные диены в присутствии трифторацетата ртути реагируют почти полностью по терминальной кратной связи [108], в присутствии же ацетата ртути образуется смесь продуктов [109].



Первоначальное утверждение Занда о том, что сопряженные диены не способны к гидроксимеркурированию [60], было опровергнуто работами Несмеянова и Луценко [110], а также Брауна и сотр. [107, 108], осуществивших гидроксимеркурирование-демеркурирование сопряженных ациклических и циклических диенов в присутствии солей ртути по схеме:

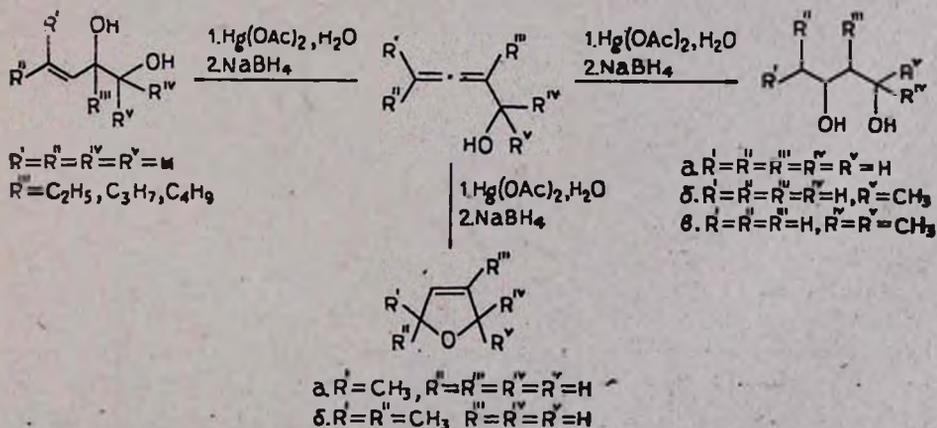


Платэ с сотр. показали, что при гидроксимеркурировании 5-этилендицикло [2, 2, 1]-2-гептена и его гомологов, наряду с 1,2-присоединением к норборненовой двойной связи, происходит 1,5-присоединение к гомосопряженной системе кратных связей. Последнее обстоятельство авторы объясняют промежуточным образованием гомоаллильного катиона в результате атаки частицей  $HgX^+$  по норборненовой двойной связи [111, 112].



Следует отметить, что в случае 5-этилендицикло [2, 2, 2]-2-октена в аналогичных условиях присоединение протекает по семициклической двойной связи [113].

Исследовано также гидроксимеркурирование кумулированных кратных связей. Установлено, что  $\alpha$ -алленовые спирты гладко вступают в указанную реакцию с образованием диолов и производных дигидрофурана [114].



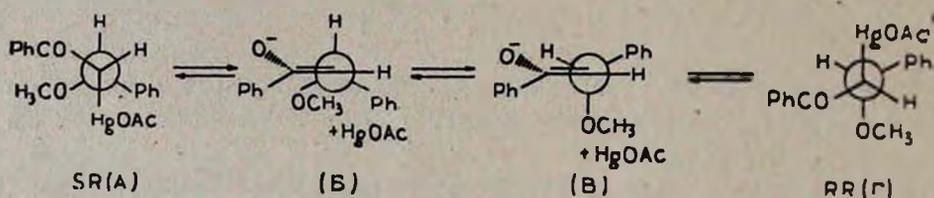
б) Алкоксимеркурирование. Как и ожидалось, при алкоксимеркурировании ациклических и циклических олефинов [115] аналогично гидроксимеркурированию имеет место *транс*-присоединение [16], кроме напряженных циклических олефинов (*транс*-циклооктен и -нонен) [82,

83]. Следует отметить, что при алкоксимеркурировании олефинов, в отличие от других реакций электрофильного присоединения, не наблюдается перегруппировка Вагнера-Мейервейна [116].

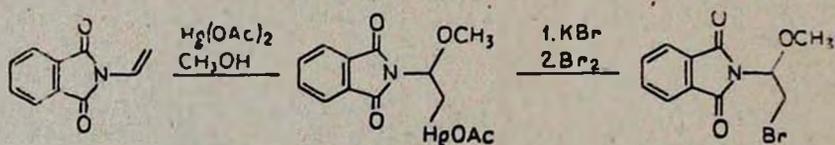
Алкоксимеркурирование стирола и его аналогов сходно с гидроксимеркурированием и приводит к ртутьорганическим соединениям с алкоксильной группой в  $\alpha$ -положении к бензольному кольцу [117—120]. Кинетический анализ показал, что реакция псевдопервого порядка и протекает через промежуточное образование несимметричного ртутириониевого иона [121].

При алкоксимеркурировании норборнена наблюдается экзо-*цис*-присоединение [87, 115, 122], а в случае бицикло[2,2,2]октена образуется смесь *цис*- и *транс*-2-метоксимеркурацетатов. Было выяснено, что стереохимия реакции зависит от природы аниона фтутных солей, растворителя и сопряженного нуклеофила [123].

Установлено, что *цис*- и *транс*-1,3-дифенилпропены и их смеси независимо от изомерного состава с ацетатом ртути в метаноле образуют смесь диастереомеров *SR*- и *RR*-2-ацетоксимеркур-3-метокси-1,3-дифенилпропанов в соотношении 7:3. Отсутствие стереоспецифичности процесса, по мнению авторов, является следствием образования взаимопереходящих промежуточных енолятных ионов Б и В [124].

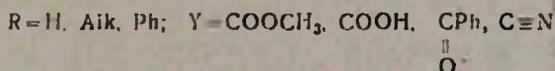
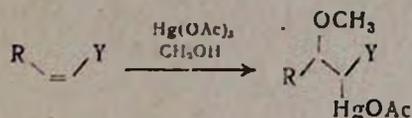


В литературе имеется ряд других данных по алкоксимеркурированию функционально замещенных алкенов. Так, было выяснено, что винилфталимид в результате реакции сопряженного присоединения в метаноле образует *N*-(1-метокси-2-ацетоксимеркурэтил)фталимид [125].

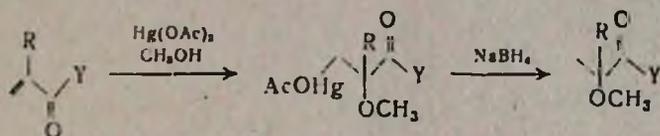


Интересные результаты были получены при алкоксимеркурировании фторолефинов [126—129]. Алкоксимеркурирование кремнийорганических соединений, содержащих кратные связи, протекает аналогично гидроксимеркурированию [103]. Показано, что кетены также легко алкоксимеркурируются с образованием  $\alpha$ -меркурированных кислот [130]. Реакции алкоксимеркурирования аллиловых аминов и амидов дали хорошие выходы диуретиков [131—137].

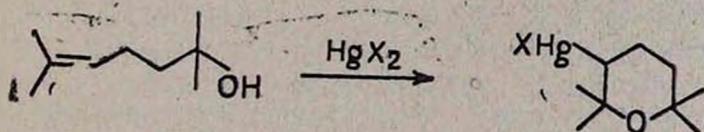
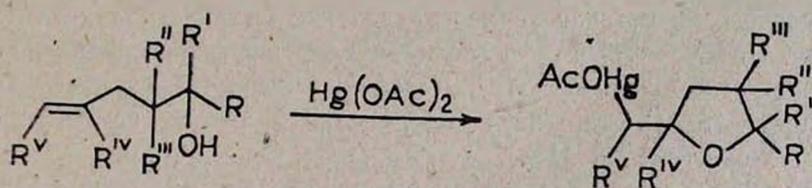
Было установлено, что  $\alpha,\beta$ -непредельные карбонильные соединения, содержащие заместители в  $\beta$ -положении, и акрилонитрил алкоксимеркурируются против правила Марковникова [138—145],



в то время как карбонильные соединения аналогичного строения, замещенные только в  $\alpha$ -положении, реагируют по правилу Марковникова [138, 139, 143].

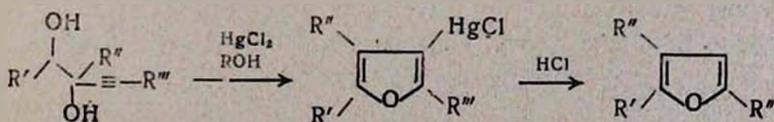


Следует отметить, что сначала продуктам алкоксимеркурирования непредельных кислот приписывали линейное строение [140], но в дальнейшем оказалось, что они имеют циклическую форму [141—143]. Большой препаративный интерес представляет реакция внутримолекулярного сопряженного алкоксимеркурирования-демеркурирования непредельных карбинолов, приводящая к производным тетрагидропирана и -фурана [51, 93, 106, 146—153].

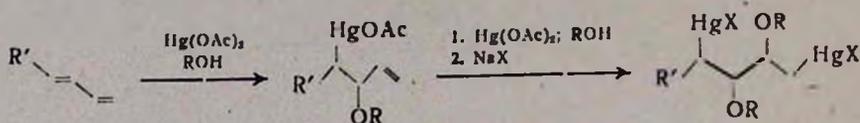


Указанным путем были получены также конденсированные бициклические эфиры [66, 93, 150—153], 1,4-диоксаны [154] и краун-эфиры [155].

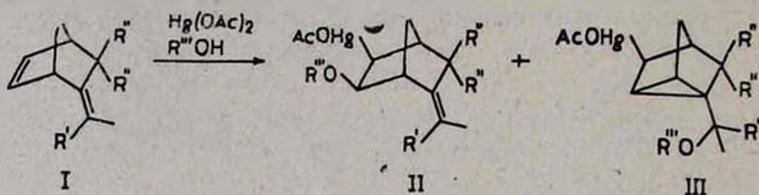
Венус-Данилова и Фабрицы установили, что путем внутримолекулярного алкоксимеркурирования ацетиленовые гликоли легко превращаются в производные фуранов [156—162].



Работами Райта [117, 163], Джонсона и сотр. [164] показано, что сопряженные диены в присутствии ацетата ртути легко вступают в реакцию сопряженного присоединения по схеме:



В случае 1,3-пентадиена при применении нитрата ртути констатируется также 1,4-присоединение [165], а при использовании в качестве нуклеофила этиленгликоля выделены производные 1,4-диоксана [166]. Установлено, что норборнандиен реагирует как гомоаллильная система, образуя алкоксимеркурнортрициклен [167, 168]. Этот факт Пейнд и Уинштейн [169] рассматривали как результат перегруппировки бицикло[2,2,1]гептена в присутствии солей ртути, однако впоследствии Платэ с сотр. выяснили, что бицикло[2,2,1]гептен (II) в присутствии солей ртути не превращается в трицикло[2,2,1,0<sup>2,6</sup>]гептан (III). Отсюда они заключили, что последний является первичным продуктом реакции [112].

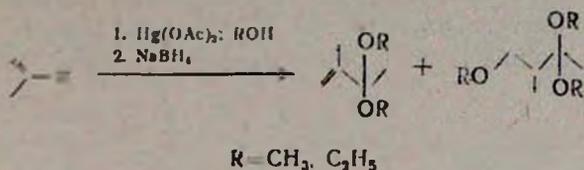


Было показано, что алкоксимеркурирование 5-этилиденбицикло[2,2,1]-2-гептена и его гомологов протекает аналогично гидроксимеркурированию этих углеводородов [112]. Далее оказалось, что в случае 5-метилениденбицикло[2,2,1]-2-гептена присоединение протекает по семициклической двойной связи [113].

В отличие от алкенов алкоксимеркурирование алкинов мало исследовано. Однако к настоящему времени хорошо известно, что углеводороды, содержащие концевую тройную связь, региоселективно подвергаются сольвомеркурированию, согласно правилу Марковникова [170, 171]. Реакция приводит к виниловым эфирам и ацеталам. При использовании в реакциях сольвомеркурирования-демеркурирования замещенных ацетиленов, а также алленов особое значение приобретают регио- и стереохимия процесса. Установлено, что алкоксимеркурирование метилфенилацетилена ацетатом и трифторацетатом ртути приводит к *цис*-продукту, причем ртуть становится у  $\beta$ -углеродного атома тройной связи по отношению к фенильной группе [172]. При алкоксимеркурировании аллена ртуть связывается с концевым углеродным атомом [173], в то время как в случае замещенных алленов—с центральным атомом углерода [173—176].

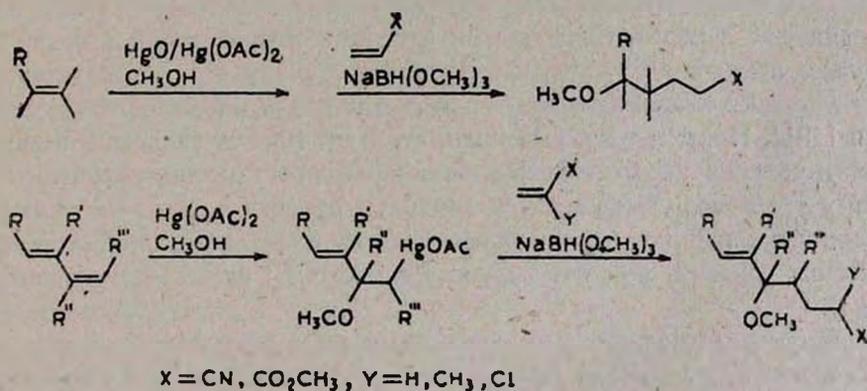
Недавно Баданян с сотр. показали, что при 60—70° изопропенилацетилен в присутствии ацетата ртути легко подвергается алкоксимеркурированию, приводя после демеркурирования боргидридом натрия к

диалкоксипроизводным, при этом в незначительном количестве образуются и триалкоксипроизводные [177].



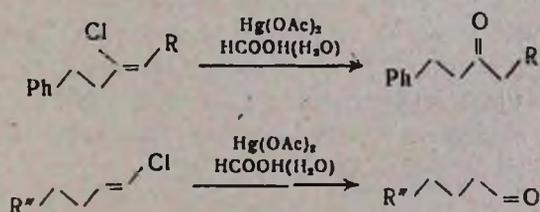
Циклогексенилацетилен в условиях реакции метоксимеркурирования-демеркурирования гидратируется по тройной связи. При этом получается и соответствующий карбинол. Авторы косвенным путем показали, что как непредельный кетон, так и карбинол являются результатом гидролиза промежуточного ртутьорганического соединения [178]. Метоксимеркурирование-демеркурирование винилацетилена при 30—35° приводит к метил-β-метоксиэтилкетону, а при 60° с хорошим выходом выделен также 2,2,4-триметоксибутан [179].

Хорошим приложением реакции алкоксимеркурирования является успешное применение ртутьорганических интермедиатов для конденсации с электронодефицитными алкенами по схеме [180—183]:



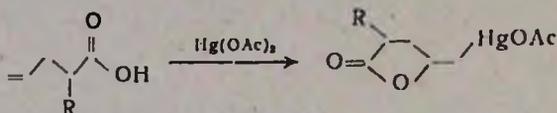
в) *Ациоксимеркурирование.* Ациоксимеркурирование алкенов протекает как *транс*-присоединение, согласно правилу Марковникова, приводя к β-ациоксимеркурипроизводным [16]. В противоположность этому в случае бициклических олефинов имеет место *экзо-цис*-присоединение [122, 184, 185].

Интересна региохимия взаимодействия солей ртути с винилгалогенидами в муравьиной кислоте или в нитрометане, приводящего, в зависимости от степени замещенности кратной связи, к кетонам или альдегидам [186, 187].

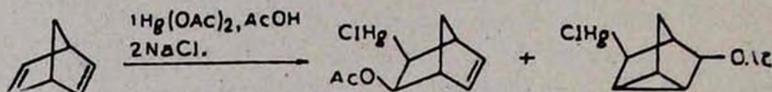


Как и ожидалось, 3,3,3-трифторпропен подвергается ацетоксимеркурированию против правила Марковникова, в то время как дифторэтилен реагирует по правилу Марковникова [127, 129].

Ациклические и бициклические непредельные карбоновые кислоты в присутствии ацетата ртути путем внутримолекулярного ацетоксимеркурирования циклизуются с образованием лактонов [185, 188—190].

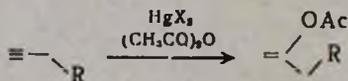


Ацетоксимеркурирование бициклических диенов протекает аналогично алкоксимеркурированию путем экзо-*цис*-присоединения. Норборландиен реагирует первоначально по одной двойной связи, образуя экзо-*цис*-аддукт, который затем в присутствии солей ртути превращается в ацетоксихлормеркурнортрициклен [169].



В случае диметилового эфира 3,6-эндоксидигидрофталевой кислоты присоединение протекает только по изолированной двойной связи, т. к. сопряжение с карбметоксильными группами второй двойной связи настолько понижает ее электронную плотность, что она становится неспособной к гомоаллильному участию в реакции ацетоксимеркурирования [191]. Плате с соотр. выяснили, что в отличие от гидроксид- и алкоксимеркурирования мостиковых бициклических гомосопряженных диеновых углеводородов, их ацетоксимеркурирование в обычных условиях протекает лишь по внутрициклической двойной связи, при этом ими найдены условия, при которых имеет место 1,4-или 1,5-присоединение [113].

Ацетоксимеркурирование алкинов, содержащих концевую тройную связь, мало исследовано. Тем не менее показано, что при применении уксусного ангидрида в качестве реакционной среды соли ртути присоединяются к ним с образованием енолацетатов [170].



В уксусной кислоте при 20° протекает замещение ацетиленового водорода ртутью, а при высоких температурах образуются соответствующие кетоны [171].

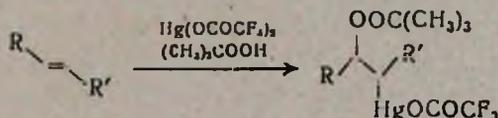
Как и ожидалось, при использовании в реакциях ацетоксимеркурирования-демеркурирования *бис*-замещенных ацетиленов особое значение приобретает регио- и стереохимия процесса. Так, выяснено, что при взаимодействии ацетата ртути с дифенилацетиленом в уксусной кислоте образуется *цис*-меркурстильбен [171, 192, 193], в случае же диалкилацетиленов, в основном, получают *транс*-продукты [171, 192—195].

Ацетоксимеркурирование алкилфенилацетиленов ацетатом или трифторацетатом ртути приводит к смеси регио- и стереоизомеров ртути-органических соединений, демеркурирование которых дает соответствующие кетоны [171, 172, 196]. Установлено, что направление реакции сильно зависит как от электронного влияния анионной части реагента на структуру переходного состояния, так и от сольватирующего воздействия растворителя [172].

Интересно, что ациоксимеркурирование-демеркурирование сопряженных енинов, независимо от числа и положения заместителей в субстрате, приводит к диеновым эфирам, причем ациоксигруппа связывается с замещенным углеродным атомом этилильной группы [177—179].

Реакции оксамеркурирования непредельных систем широко применяются в синтезах природных и физиологически активных веществ [197—214].

г) Пероксимеркурирование. В реакции сольвомеркурирования алкенов и циклоалкенов были использованы различные пероксиды, причем установлено, что присоединение протекает стереоспецифично [215—218].

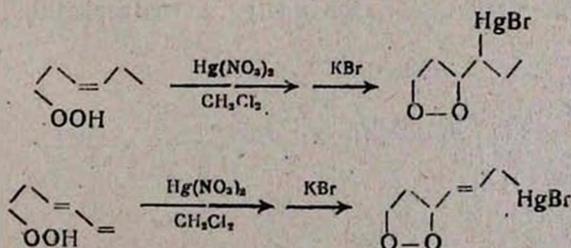


Восстановлением промежуточных пероксимеркурированных соединений с помощью боргидрида натрия получены алкилпероксиды [219], а их взаимодействием с галогенами—β-галогенпероксиды [218, 220].

α,β-Непредельные альдегиды, кетоны и сложные эфиры также легко подвергаются пероксимеркурированию. В зависимости от природы заместителей наблюдается присоединение как по, так и против правила Марковникова [138, 221, 222].

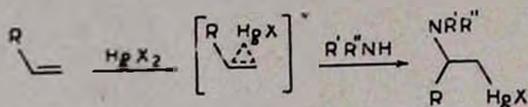
Определенный интерес представляет то обстоятельство, что при пероксимеркурировании виниловых эфиров первоначально образующиеся пероксиды путем сигматропной перегруппировки превращаются в трет. бутиловые эфиры альдегидоспиртов [223]. Аналогично другим реакциям сольвомеркурирования пероксимеркурирование изолированных диенов сопровождается внутримолекулярной циклизацией [224—228].

Работы Портура и сотр. [229], а также Адама и сотр. [230] показывают, что соли ртути (нитрат, трифторацетат) могут быть применены для внутримолекулярного пероксимеркурирования непредельных гидроксидов по схеме:



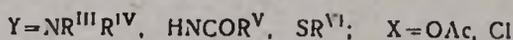
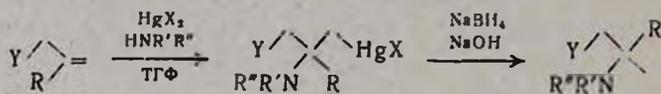
2. **Азомеркурирование-демеркурирование.** Реакции азомеркурирования являются одним из методов непосредственного введения азотистых функций в органические молекулы.

а) **Аминомеркурирование.** Фрейдлиной и Кочетковой исследовано взаимодействие этилена и сулемы в среде пиперидина, приведшее количественным выходом к N-(β-хлормеркурэтил)-пиперидину [231]. Впоследствии было показано, что аминомеркурирование олефинов протекает в мягких условиях, как *транс*-присоединение по ионному механизму, согласно правилу Марковникова [232-239].



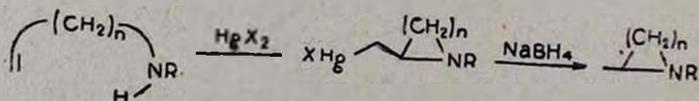
Восстановление промежуточно образующихся продуктов аминомеркурирования боргидридом натрия или алюмогидридом лития, амальгамой натрия, гидразином, металлическим литием, магнием приводит к N-замещенным аминам [235, 240—245].

В условиях аминомеркурирования виниловые эфиры подвергаются аминолизу-окислению с образованием соответствующих карбонильных соединений [246]. В присутствии солей ртути присоединение аминов к алкенам, содержащим карбонильную, гидроксильную, эфирную группы, протекает региоселективно [246, 247]. Авторы предполагают, что региоселективность реакции определяется образованием координационной связи между реагентом и атомом кислорода субстрата. Аминомеркурирование N-аллиламинов, амидов и -сульфидов протекает региоспецифично, по правилу Марковникова [246, 248, 249],

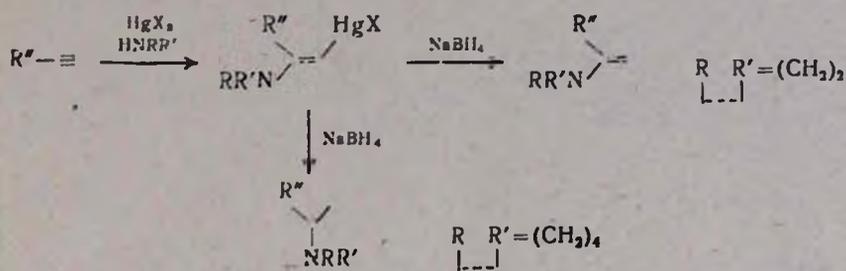


в то время как в случае α,β-ненасыщенных сложных эфиров наблюдается обратный порядок присоединения [250].

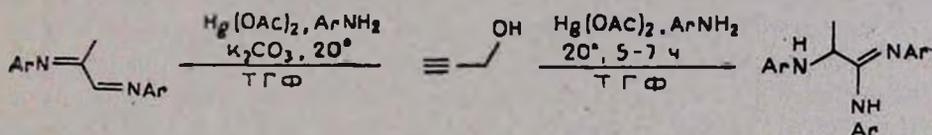
Диаллиловые эфиры, тиоэфиры и амины, 1,4- и 1,5-гексадиены, 1,6-гептадиен, дивинилсульфон в условиях реакции аминомеркурирования путем внутримолекулярной циклизации образуют пяти- и шестичленные гетероциклические соединения [251—256]. Не менее интересно, что непредельные амины в присутствии солей ртути подвергаются внутримолекулярному аминомеркурированию, и получающиеся при этом соли легко демеркурируются с образованием азотсодержащих гетероциклов [257—261].



В литературе имеются скудные данные относительно аминомеркурирования алкиленов. Известно, что терминальные алкилены в присутствии солей ртути присоединяют амины по правилу Марковникова с образованием меркурированных енаминов [170, 262, 263].

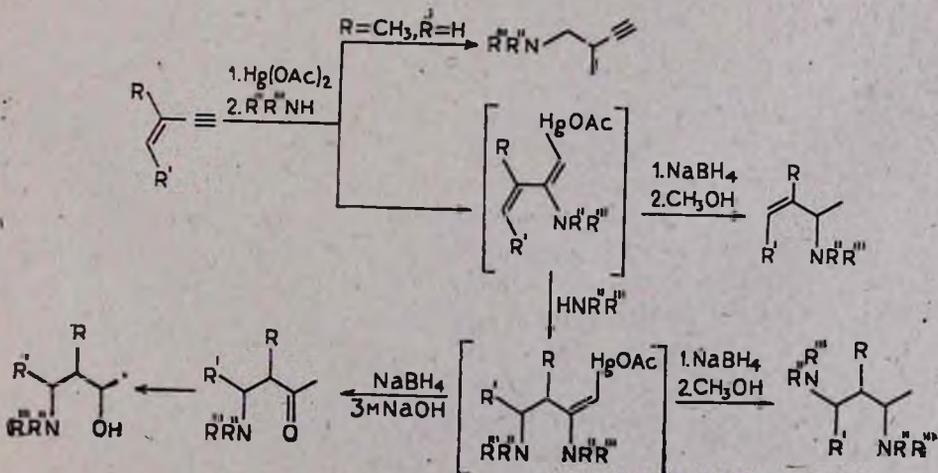


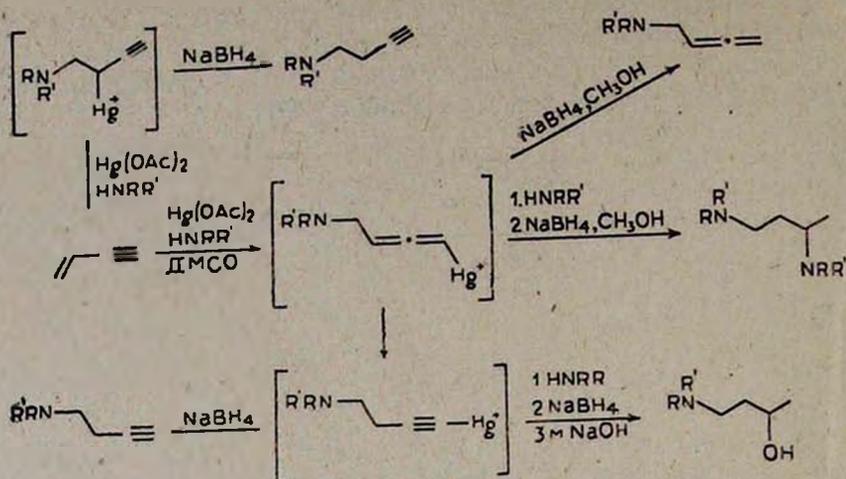
2-Пропиол в присутствии ароматических аминов подвергается окислительному аминомеркурированию с образованием замещенных пропан-1,2-диминов или 2-аминопропионамидинов [264].



Установлено, что алленовые соединения также подвергаются аминомеркурированию, и что при использовании N-метиланилина наряду с аминомеркурированием наблюдается C-алкилирование ароматического ядра [265].

Используя специфическую каталитическую способность солей ртути [266], Баданян и др. впервые осуществили сопряженное аминомеркурирование-демеркурирование енинов [178, 179, 267—269]. Ими показано, что в зависимости от характера заместителей в субстрате и нуклеофиле, полярности среды, природы и количества восстановителя и условий эксперимента меняется региохимия присоединения аминов к енинам. При этом выяснено, что в случае изопропенил- и циклогексенилацетиленов амины в первую очередь ориентируются по тройной связи,

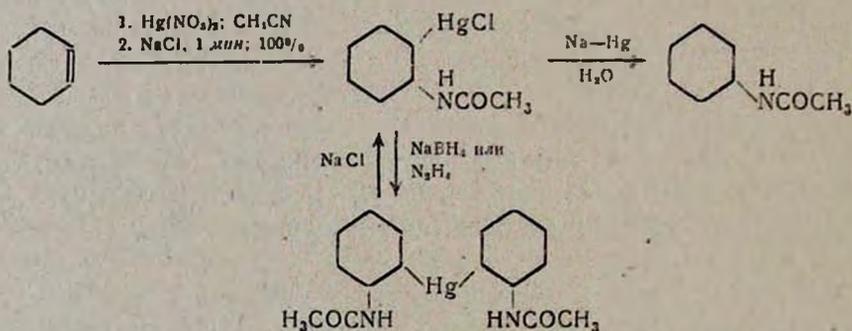




а в винил- и пропенилацетиленях — по двойной.

При вовлечении в реакцию ароматических аминов, независимо от полярности растворителя, образуются только диамины [268]. На основании аминомеркурирования-демеркурирования изопропенилацетилена путем варьирования основности аминов и последовательности добавления исходных соединений авторами разработан удобный метод синтеза смешанных диаминов [269].

б) Амидомеркурирование. В 1965 г. Райт с сотр. открыли новое направление сольвомеркурирования кратных связей в присутствии нитрата ртути с применением в качестве нуклеофила нейтральной апротонной молекулы, например, ацетонитрила [270].

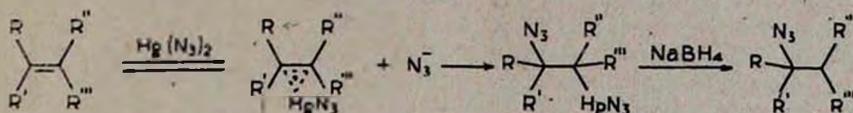


Это так называемое «амидомеркурирование» протекает по правилу Марковникова, причем имеет место *транс*-присоединение. В зависимости от рН среды, параллельно амидомеркурированию наблюдается образование нитроэфиров [25, 271]. Восстановление промежуточных ртутьорганических соединений алюмогидридом лития приводит к вторичным аминам, при применении боргидрида натрия или амальгамы натрия в воде образуются амиды. Взаимодействие с галогенами приводит к N-(β-галогеналкил) амидам карбоновых кислот. При действии же цинка в растворе гидроокиси аммония происходит симметризация [20, 272].

Недавно была показана возможность амидомеркурирования непредельных систем непосредственно амидами кислот [273—275].

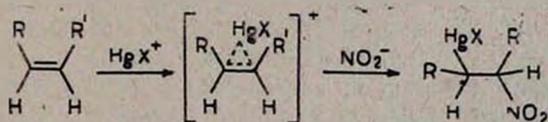
Ртутьорганические соединения, полученные амидомеркурированием циклических и ациклических олефинов при 180—240°, подвергаются конфигурационной инверсии с образованием оксазолов [276].

в) *Азидомеркурирование*. Реутов и Соколов установили, что при взаимодействии циклогексена и стирола с солями ртути в присутствии азидата натрия наблюдается азидомеркурирование [277]. В дальнейшем в эту реакцию были вовлечены различные алкены [278, 279]. Найдено, что присоединение протекает региоселективно в две стадии с *транс*-связыванием, причем лимитирующей стадией является присоединение азид-аниона к иону ртути. Демеркурирование полученных ртутьорганических соединений осуществлено боргидридом натрия.



Высокая региоселективность азидомеркурирования позволяет применять эту реакцию в синтезе природных и физиологически активных веществ [280—283].

г) *Нитромеркурирование*. Бахман и Вайтхауз показали, что в водном растворе алкены в присутствии хлористой ртути (II) и нитрита натрия образуют β-нитромеркурированные соединения, причем скорость реакции определяется стадией присоединения  $HgX^+$  к двойной связи [284].



3. *Прочие реакции сопряженного меркурирования* а) *Фторомеркурирование*. Исследования в этой области обобщены в обзоре Реутова и сотр. [17]. Отметим лишь, что фторомеркурирование во фтористом водороде фторидом ртути протекает по механизму электрофильного присоединения через промежуточное образование ртутииниевого иона [285], а фторсодержащие алкены легко фторируются в присутствии фторида ртути с образованием полифторалканов [286, 287].

Кнуянцем и сотр. показано, что перфторалкилмеркуриновые производные можно получить также из перфторалкенов нуклеофильным присоединением [288].

б) *Полимеризация и циклизация олефинов*. Среди реакций олефинов, протекающих в присутствии солей ртути, наиболее важными являются их теломеризация и полимеризация [289—291], а также циклизация полиенов [292—295]. Последняя реакция протекает в присутствии трифторацетата ртути.

Таким образом, благодаря проведенным детальным исследованиям сольвомеркурирования-демеркурирования не только решен ряд теоретических вопросов в области реакций электрофильного присоединения не-

предельных систем, но и разработаны доступные методы синтеза функционально замещенных органических соединений.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Chatt, Chem. Rev., 48, 7 (1951).
2. G. F. Wright, Ann. N. Y. Acad. Sci., 65, 436 (1957); [C. A., 51, 15445a (1957)].
3. W. Kitching, J. Organomet. Chem. Rev., 3, 61 (1968).
4. R. C. Larock, Angew. Chem., 90, 28 (1978).
5. R. C. Larock, Tetrah., 38, 1713 (1982).
6. D. Seyferth, J. Organomet. Chem. Rev., B6, 239 (1970).
7. D. Seyferth, J. Organomet. Chem. Rev., B8, 425 (1971).
8. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 62, 33 (1973).
9. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 75, 13 (1974).
10. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 130, 173 (1977).
11. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 143, 153 (1977).
12. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 176, 137 (1979).
13. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 183, 141 (1979).
14. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 203, 183 (1980).
15. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 115.
16. Н. С. Зефилов, Усп. хим., 34, 1272 (1965).
17. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Механизмы реакций металлорганических соединений, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 222.
18. В. А. Смит, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 22, 300 (1977).
19. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. Org. Chem., 35, 1844 (1970).
20. J. Berger, D. Vogel, J. prakt. Chem., 311, 737 (1969).
21. G. A. Olah, P. R. Gifford, J. Am. Chem. Soc., 93, 1261 (1971).
22. G. A. Olah, P. R. Gifford, J. Am. Chem. Soc., 93, 2320 (1971).
23. G. A. Olah, P. R. Gifford, J. Am. Chem. Soc., 95, 6067 (1973).
24. G. A. Olah, S. H. Yu, J. Org. Chem., 40, 3638 (1975).
25. В. И. Соколов, Ю. А. Устынюк, О. А. Реутов, ДАН СССР, 173, 1103 (1967).
26. H. Hodjat-Kochani, A. Lattes, J. J. Perle, J. Roussel, J. Organomet. Chem., 96, 175 (1975).
27. R. D. Bach, A. T. Veibel, J. Patane, L. Kevan, J. Am. Chem. Soc., 98, 6237 (1976).
28. R. D. Bach, R. F. Richter, Tetrah. Lett., 1973, 4099.
29. И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, Л. В. Елисеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 181.
30. R. D. Bach, D. K. Mitra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 1433.
31. М. А. Казанкова, И. Г. Тростянская, Т. Я. Сатина, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 46, 1412 (1976).
32. И. Ф. Луценко, В. Л. Фосс, ДАН СССР, 98, 407 (1954).
33. М. А. Казанкова, Т. Я. Сатина, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 45, 712 (1975).
34. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 150.
35. С. Л. Варшавский, ДАН СССР, 29, 315 (1940).
36. Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 105.
37. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 239.
38. И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, ДАН СССР, 73, 723 (1950).
39. И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, ДАН СССР, 67, 671 (1949).
40. А. Н. Несмеянов, А. К. Прокофьев, Н. С. Эрдынеев, А. Е. Борисов, О. Ю. Охлобыстин, ДАН СССР, 211, 1354 (1973).
41. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 76.
42. В. С. Шостакова, С. М. Брайловский, О. Н. Темкин, Б. И. Азбель, ЖОРХ, 14, 2039 (1978).
43. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 305.

44. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, В. М. Дашуниш, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 77.
45. Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., 28, 833 (1962).
46. R. C. Larock, B. Riefling, C. A. Fellows, J. Org. Chem., 43, 131 (1978).
47. R. C. Larock, B. Riefling, Tetrah. Lett., 1976, 4661.
48. Н. С. Козлов, Г. П. Коротышова, Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, 52.
49. F. Delbecq, J. Gosc, Tetrah. Lett., 1976, 3459.
50. M. Giffard, J. Cousseau, J. Organomet. Chem., 201, 1 (1980).
51. J. Sand, F. Singer, Ber., 35, 3170 (1902).
52. К. А. Hofman, J. Sand, Ber., 33, 1340 (1900).
53. J. Sand, К. А. Hofman, Ber., 33, 1353 (1900).
54. J. Sand, К. А. Hofman, Ber., 33, 1358 (1900).
55. К. А. Hofman, J. Sand, Ber., 33, 2692 (1900).
56. J. Sand, Ber., 34, 1385 (1901).
57. J. Sand, Ber., 34, 2906 (1901).
58. J. Sand, Ber., 34, 2910 (1901).
59. J. Sand, F. Breest, Z. Phys. Chem., 59, 424 (1907); [C. A., 1, 2964 (1907)].
60. J. Sand, Ann., 329, 135 (1903).
61. W. Manchot, Ber., 53, 984 (1920).
62. W. Manchot, A. Klüg, Ann., 420, 170 (1920); [C. A., 14, 2926 (1920)].
63. W. Manchot, J. C. Withers, H. Oitrogge, Ann., 387, 257 (1912).
64. W. Manchot, Ann., 370, 241 (1909).
65. W. Manchot, Ann., 417, 93 (1918).
66. R. Adams, F. L. Roman, W. N. Sperry, J. Am. Chem. Soc., 44, 1781 (1922).
67. L. T. Sandborn, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 48, 1409 (1926).
68. W. W. Myddleton, R. G. Berchem, A. W. Barrett, J. Am. Chem. Soc., 49, 2264 (1927).
69. W. W. Myddleton, A. W. Barrett, J. H. Seager, J. Am. Chem. Soc., 52, 4405 (1930).
70. W. H. Carothers, R. A. Jacobson, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 4665 (1933).
71. T. G. Traylor, A. W. Baker, J. Am. Chem. Soc., 85, 2746 (1963).
72. F. G. Bordwell, M. L. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 88, 993 (1966).
73. С. Ф. Жильцов, Л. И. Качаева, Л. Ф. Кудрявцев, В. Н. Кашаева, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, ЖОХ, 44, 2496 (1974).
74. E. Müller, Chem. Ber., 109, 3804 (1976).
75. G. F. Wright, Can. J. Chem., 30, 268 (1976).
76. M. C. Benhamou, G. Etemad-Moghadam, V. Speziale, A. Lattes, Synthesis, 1979, 891.
77. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. Am. Chem. Soc., 89, 1522 (1967).
78. H. C. Brown, W. J. Hammar, J. Am. Chem. Soc., 89, 1524 (1967).
79. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. T. Kurek, J. Org. Chem., 46, 3810 (1981).
80. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. Org. Chem., 37, 1937 (1972).
81. D. Jasserand, J. P. Girard, J. C. Rossi, R. Granger, Tetrah., 32, 1535 (1976).
82. W. L. Waters, T. G. Traylor, A. Factor, J. Org. Chem., 38, 2306 (1973).
83. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Рейтов, ДАН СССР, 166, 136 (1966).
84. D. R. Pato, J. A. Cantariz, J. Am. Chem. Soc., 92, 7480 (1970).
85. T. Sugita, K. Honda, O. Itoh, K. Ichikawa, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 50, 216 (1972); РЖХ, 5Ж43, 1973.
86. H. G. Brown, J. H. Kawakami, Sh. Ikegami, J. Am. Chem. Soc., 89, 1525 (1967).
87. T. G. Traylor, A. W. Baker, Tetrah. Lett., 1959, 14.
88. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиоров, Л. П. Шайдерова, ЖОХ, 33, 818 (1963).
89. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиоров, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, 33, 1793 (1963).
90. T. G. Traylor, Acc. Chem. Res., 2, 152 (1969).
91. H. C. Brown, J. H. Kawakami, J. Am. Chem. Soc., 95, 8665 (1973).
92. A. Balsamo, C. Battistini, P. Crotti, B. Macchia, F. Maccia, J. Org. Chem., 40, 3233 (1975).

93. *T. Hosokawa, Sh. Miyadi, Sh. Murahashi, A. Sonoda, J. Org. Chem., 43, 719 (1978).*
94. *I. V. Bodrikov, V. R. Kartashov, L. I. Kovaleva, N. S. Zefirov, J. Organomet. Chem., 82, C23 (1974).*
95. *E. B. Skorobogatova, L. N. Povelikina, B. P. Kurtaшов, ЖОРХ, 16, 2318 (1980).*
96. *H. C. Brown, W. J. Hammar, Tetrah., 34, 3495 (1978).*
97. *J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, J. A. Lewis, Tetrah., 26, 3755 (1970).*
98. *A. H. Несмеянов, Н. Ф. Луценко, Н. И. Верецагина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 63.*
99. *Н. Ф. Луценко, Ю. И. Бонков, Е. П. Крамрива, ЖОХ, 44, 2361 (1974).*
100. *H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall, N. P. Peet, J. Org. Chem., 38, 514 (1973).*
101. *H. Arzoumanian, J. Metzger, J. Organomet. Chem., 57, 1 (1973).*
102. *B. Tlander, Arkiv. keml, 25, 459 (1966).*
103. *М. Г. Воронков, Н. Ф. Чернов, Усп. хим., 48, 1804 (1979).*
104. *H. C. Brown, G. J. Lynch, J. Org. Chem., 46, 531 (1981).*
105. *H. C. Brown, G. J. Lynch, J. Org. Chem., 46, 930 (1981).*
106. *А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 296.*
107. *H. C. Brown, P. Geoghegan, J. T. Kurek, G. J. Lynch, J. Organomet. Chem. Synth., 1, 7 (1970).*
108. *H. C. Brown, P. Geoghegan, G. J. Lynch, J. T. Kurek, J. Org. Chem., 37, 1941 (1972).*
109. *C. M. Link, D. K. Jansen, C. N. Sukenik, J. Am. Chem. Soc., 102, 7798 (1980).*
110. *А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 366.*
111. *Н. А. Беликова, С. А. Лермонтова, Т. И. Пехк, Э. Д. Липпмаа, А. Ф. Платэ, ЖОРХ, 14, 884 (1978).*
112. *Н. А. Беликова, С. А. Лермонтова, Т. Г. Скорнякова, Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа, А. Ф. Платэ, ЖОРХ, 15, 492 (1979).*
113. *С. А. Лермонтова, Н. А. Беликова, Т. Г. Скорнякова, Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа, А. Ф. Платэ, ЖОРХ, 16, 2322 (1980).*
114. *R. Gelln, S. Gelln, M. Albrand, Bull. soc. chim. France, 1972, 1943.*
115. *H. C. Brown, M.-H. Rel, J. Am. Chem. Soc., 91, 5646 (1969).*
116. *H. Bilke, G. Golln, Ch. Duschek, W. Hübner, R. Hübner, W. Pritzke, H. Schmidt, D. Schnurpfel, J. prakt. Chem., 311, 1037 (1969).*
117. *G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 57, 1993 (1935).*
118. *E. J. Corey, M. A. Tlus, Tetrah. Lett., 1977, 2081.*
119. *Yu. Shabarov, S. S. Mochalov, T. S. Oretskaya, V. V. Karpova, J. Organomet. Chem., 150, 7 (1978).*
120. *M. Bassettl, B. Floris, G. J. Illuminati, J. Organomet. Chem., 202, 351 (1980).*
121. *A. Lewis, J. Azoro, Tetrah. Lett., 1779, 3627.*
122. *T. T. Tidwell, T. G. Traylor, J. Org. Chem., 33, 2614 (1968).*
123. *R. D. Bach, R. F. Richter, J. Am. Chem. Soc., 94, 4747 (1972).*
124. *A. D. Ayala, M. C. Cabaleiro, Tetrah. Lett., 1972, 4709.*
125. *K. Kiyoshi, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 829 (1960); [C. A., 56, 4931 (1962)].*
126. *В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнуляц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 795.*
127. *В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнуляц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 798.*
128. *И. Л. Кнуляц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 88.*
129. *И. Л. Кнуляц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 843.*
130. *М. А. Казанкова, Н. Ф. Луценко, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 35, 1447 (1965).*
131. *Кан. пат. № 645.733; [C. A., 58, 6860f (1963)].*
132. *R. L. Rowland, W. L. Perry, S. Gerstein, J. Am. Chem. Soc., 73, 3691 (1951).*
133. *Пат. США № 2.853.863; [C. A., 53, 8168g (1959)].*
134. *B. E. Pearson, M. V. Jr, Sigal, R. H. Krug, J. Org. Chem., 15, 1948 (1956).*
135. *Пат. США № 2.856.405; [C. A., 53, 5303a (1959)].*
136. *J. Berkes, V. Jovanovic, D. Zivanov-Stakic, Nucl. Med., 14, 374 (1975); [C. A., 84, 180366g (1976)].*
137. *I. Lisewska, I. Potocki, A. Pasternak, J. Label. Compounds, 8, 551 (1972); [C. A., 78, 159776g (1973)].*

138. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Organomet. Chem., 60, 11 (1973).
139. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1970, 753.
140. M. Leul, Farmatsiya (Bulgaria), 8, 31 (1958); [C. A., 54, 10934f (1960)].
141. W. R. R. Park, G. F. Wright, J. Org. Chem., 19, 1325 (1954).
142. L. Goodman, L. O. Ross, M. O. Greene, J. Greenberg, B. R. Baker, J. Med. and Pharm. Chem., 3, 65 (1961).
143. Н. А. Кейко, Т. Н. Мусорина, А. А. Татарина, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1617.
144. A. K. Chaudhuri, M. N. Das, Tetrah., 21, 457 (1965).
145. M. Levy, Compt. rend. acad. bulgare sci., 13, 427 (1960); [C. A., 55, 27187a (1961)].
146. Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, ХГС, 1982, 1443.
147. V. Speziale, A. Lattes, J. Heterocycl. Chem., 16, 465 (1979).
148. A. G. Brook, A. Rodgman, G. F. Wright, J. Org. Chem., 17, 988 (1952).
149. V. Speziale, J. Roussel, A. Lattes, J. Heterocycl. Chem., 11, 771 (1974).
150. V. Speziale, M. Amat, A. Lattes, J. Heterocycl. Chem., 13, 349 (1976).
151. N. L. Weinberg, G. F. Wright, Can. J. Chem., 43, 24 (1965).
152. L. A. Pagnette, P. C. Storm, J. Org. Chem., 35, 3390 (1970).
153. M. F. Grundon, D. Stewart, W. E. Watts, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 573.
154. L. H. Werner, C. R. Scholz, J. Am. Chem. Soc., 76, 2701 (1954).
155. A. J. Bloodworth, D. J. Lapham, R. A. Savva, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 925.
156. Э. Д. Венус-Данилова, В. М. Альбицкая, ЖОХ, 22, 816 (1952).
157. Э. Д. Венус-Данилова, В. М. Альбицкая, ЖОХ, 22, 1568 (1952).
158. А. Фабрицы, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, 28, 3227 (1958).
159. А. Фабрицы, С. Гоцинский, ЖОХ, 29, 81 (1959).
160. А. Фабрицы, П. Кубаля, ЖОХ, 31, 476 (1961).
161. А. Фабрицы, С. Вихерт, ЖОХ, 49, 2499 (1979).
162. A. Fabrycy, Z. Wichert, Roczn. Chem., 51, 249 (1977).
163. K. H. McNeely, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 77, 2553 (1955).
164. J. R. Johnson, W. H. Jobling, G. W. Bodamer, J. Am. Chem. Soc., 63, 131 (1941).
165. A. J. Bloodworth, M. G. Hutchings, A. J. Sotowicz, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 578.
166. R. K. Summerbell, G. J. Lestina, J. Am. Chem. Soc., 79, 3878 (1957).
167. S. Winsteln, M. Shatausky, Chem. and Ind., 1956, 56.
168. R. A. Alexander, N. C. Baenziger, C. Carpenter, J. R. Doyle, J. Am. Chem. Soc., 82, 535 (1960).
169. K. C. Pande, S. Winsteln, Tetrah. Lett., 1964, 3393.
170. P. F. Hudrlík, A. M. Hudrlík, J. Org. Chem., 38, 4254 (1973).
171. S. Uemura, H. Mlyoshi, M. Okano, J. Chem. Soc. Perkin. Trans., Part. I, 1980, 1098.
172. В. Р. Карашов, Л. Н. Повеликина, Е. В. Скоробогатова, ЖОрХ, 15, 2025 (1979).
173. W. L. Waters, E. F. Klefer, J. Am. Chem. Soc., 89, 6261 (1967).
174. R. K. Sharma, B. A. Shoulders, P. D. Gardner, J. Org. Chem., 32, 241 (1967).
175. R. D. Bach, J. Am. Chem. Soc., 91, 1771 (1969).
176. G. C. Joshi, D. Davarabhakara, J. Organomet. Chem., 15, 497 (1968).
177. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 589 (1980).
178. С. Ж. Давтян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 527 (1982).
179. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 36, 442 (1983).
180. B. Gliese, K. Heuck, U. Luing, Tetrah. Lett., 22, 2155 (1981).
181. B. Gliese, K. Heuck, Tetrah. Lett., 21, 1829 (1980).
182. B. Gliese, W. Zwilck, Tetrah. Lett., 21, 3569 (1980).
183. B. Gliese, K. Heuck, Chem. Ber., 114, 1572 (1981).
184. T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 86, 244 (1964).
185. A. Factor, T. G. Traylor, J. Org. Chem., 33, 2607 (1968).
186. M. Julia, C. Blastoll, Bull. soc. chim. France, 1976, part 2, 1941.
187. H. Yoshioka, K. Takasaki, M. Kobayashi, T. Matsumoto, Tetrah. Lett., 1979, 3489.
188. R. L. Rowland, W. L. Perry, H. L. Friedman, J. Am. Chem. Soc., 73, 1040 (1951).

189. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, А. А. Аветисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 435 (1962).
190. М. Melalyandi, G. F. Wright, Can. J. Chem., 41, 1493 (1963).
191. Н. С. Зефиоров, Л. П. Приказчикова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 35, 639 (1965).
192. R. D. Bach, R. A. Woodard, T. J. Anderson, M. D. Gilck, J. Org. Chem., 47, 3707 (1982).
193. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, М. А. Осипова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1249.
194. А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская, А. Н. Несмеянов, ДАН СССР, 90, 383 (1953).
195. А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1008.
196. R. J. Spear, W. A. Jensen, Tetrah. Lett., 1977, 4535.
197. A. G. Brook, G. F. Wright, J. Org. Chem., 22, 1314 (1957).
198. Э. Ф. Буйнова, Н. Г. Яремченко, Т. Р. Урбанович, Л. В. Изотова, ХПС, 1979, 646.
199. J. E. Herz, E. Gonzalez, Ciencia (Mexico), 26, 29 (1968); [C. A., 69, 36347g (1968)].
200. Y. Matsuki, M. Kodama, Sh. Itô, Tetrah. Lett., 1979, 2901.
201. B.-K. Anna Karln, N. Torbjörn, W. W. M. Donald, T. Autti, Finn. Chem. Lett., 1979, 151; РЖХ, 7Е34 (1980).
202. O. P. Vig, S. D. Sharma, R. Vig, S. D. Kumar, Indian J. Chem., 18, 31 (1979).
203. O. P. Vig, R. C. Aggarwal, S. S. Bari, S. D. Sharma, Indian J. Chem., 18, 33 (1979).
204. J.-M. Beau, R. Schauer, J. Haverkamp, L. Dorland, J. F. G. Vliegthart, P. Stinay, Carbohydr. Res., 82, 125 (1980).
205. F. J. Robert, P. Petriboon, Carbohydr. Res., 82, 263 (1989).
206. S. C. Misra, G. Chandra, Indian J. Chem., 11, 613 (1973).
207. Б. А. Арбузов, В. А. Шайхудинов, Э. Г. Исаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2124.
208. N. Bluthe, J. Ecoto, M. Feltzon, S. Lazare, J. Chem. Soc., Perkin Trans, 1980, 1747.
209. K. Mori, T. Takigawa, T. Matsuo, Tetrah., 35, 933 (1979).
210. Б. А. Арбузов, Э. Г. Исаева, В. В. Парнер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, 1888.
211. J. R. Mahajan, H. C. de Aroujo, Synthesis, 1981, 49.
212. J.-R. Pougny, A. M. Nasser Mahmoud, P. J. Sinay, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 375.
213. D. W. Lamson, T. Yonetani, Tetrah. Lett., 1973, 5025.
214. Y. Matsuki, M. Kodama, Sh. Itô, Tetrah. Lett., 1979, 4081.
215. В. И. Соколов, О. А. Реутов, ЖОХ, 5, 174 (1969).
216. E. Schimltz, A. Rieche, O. Brede, J. prakt. Chem., 312, 30 (1970).
217. A. J. Bloodworth, J. M. Griffjn, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1975, part 1, 195.
218. A. J. Bloodworth, M. E. Lovelitt, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, part 1, 1031.
219. A. J. Bloodworth, G. S. Bylina, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1972, part 1, 2433.
220. A. J. Bloodworth, J. M. Griffjn, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1975, part 1, 695.
221. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Chem. Soc., (C), 1971, 1453.
222. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1972, part 1, 2787.
223. E. Schimltz, O. Brede, J. Prakt. Chem., 312, 43 (1970).
224. A. J. Bloodworth, M. E. Lovell, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 94.
225. A. J. Bloodworth, M. E. Lovelitt, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1978, part 1, 522.
226. A. J. Bloodworth, J. A. Khan, Tetrah. Lett., 1978, 3075.
227. W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte, M. E. Loveitt, Angew. Chem., 90, 216 (1978).
228. A. J. Bloodworth, J. A. Khan, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1980, Part 1, 2450.
229. J. R. Nixon, M. A. Gudd, N. A. Porter, J. Org. Chem., 43, 4048 (1978).
230. W. Adam, K. Sakanishi, J. Am. Chem. Soc., 100, 3935 (1978).
231. Р. Х. Фрейдлина, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 128.
232. Н. С. Кочеткова, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 347.

233. *J. J. Perle, A. Lattes*, Bull. soc. chim. France, 1970, 583.
234. *A. Lattes, J. J. Perle, M. G. Champetier*, Compt. rend., 262, 1591 (1966).
235. *A. Lattes, J. J. Perle*, Tetrah. Lett., 1967, 5165.
236. *J. J. Perle, A. Lattes*, Tetrah. Lett., 1969, 2289.
237. *M. B. Gasc, J. J. Perle, A. Lattes*, Tetrah., 34, 1943 (1978).
238. *R. C. Grifflith, R. J. Gentile, T. A. Davidson, F. L. Scott*, J. Org. Chem., 44, 3580 (1979).
239. *R. F. DeBrule, G. G. Hess*, Synthesis, 1974, 197.
240. *J. Barluenga, A. Ara, G. Asensio*, Synthesis, 1975, 116.
241. *J. J. Perle, A. Lattes*, Bull. soc. chim. France, 1971, 1378.
242. *V. Gomez Aranda, J. Barluenga, M. Yus, G. Asensio*, Synthesis, 1974, 806.
243. *J. Barluenga, J. M. Concellon, G. Asensio*, Synthesis, 1975, 467.
244. *H. Hodjat, A. Lattes, J. P. Laval, J. Moullnes, J. J. Perle*, J. Heterocycl. Chem., 9, 1081 (1972).
245. *G. Etamad-Moghadam, M. C. Benhamou. V. Speziale, A. Lattes, A. Bielawska*, Nouv. J. chim., 4, 727 (1980); PЖХ, 20Ж78 (1981).
246. *H. K. Hall, I. P. Schaefer, R. I. Spanggard*, J. Org. Chem., 37, 3069 (1972).
247. *H. Hodjat-Kachani, J. J. Perle, A. Lattes*, Chem. Lett., 1976, 409; PЖХ, 23Ж79 (1976).
248. *G. R. Wendt, B. V. Shetty, W. F. Bruce*, J. Am. Chem. Soc., 81, 4233 (1959).
249. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1981, 201.
250. *J. Barluenga, J. Villamana, M. Yus*, Synthesis, 1981, 375.
251. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, J. Heterocycl. Chem., 18, 1297 (1981).
252. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1979, 896.
253. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1982, 417.
254. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1978, 911.
255. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, J. Heterocycl. Chem., 17, 917 (1980).
256. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, J. Heterocycl. Chem., 16, 1017 (1979).
257. *A. Ларр*, ХГС, 1975, 7.
258. *J. J. Perle, J. P. Laval, J. Roussel, A. Lattes*, Tetrah., 28, 675 (1972).
259. *J. Roussel, J. J. Perle, J. P. Laval, A. Lattes*, Tetrah., 28, 701 (1972).
260. *M. C. Benhamou. V. Speziale, A. Lattes, Ch. Gouarderes, C. Jean*, Eur. J. Med. Chem.-chim. ther., 16, 263 (1981); PЖХ, 22Е83 (1981).
261. *M. Barrelle, M. Apparü*, Tetrah. Lett., 1976, 2611.
262. *J. Barluenga, F. Aznar*, Synthesis, 1975, 704.
263. *J. Barluenga, F. Aznar, R. Litz, R. Rodes*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1980 Part 1, 2732.
264. *J. Barluenga, F. Aznar, R. Litz*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 1181.
265. *H. Hodjat-Kachani, J. J. Perle, A. Lattes*, Chem. Lett., 1976, 405; PЖХ, 8Ж128 (1976).
266. *Л. Н. Балятинская*, Усп. хим., 48, 772 (1979).
267. *Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
268. *Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
269. *С. Ж. Давтян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 36, 508 (1983).
270. *D. Chow, J. H. Robson, G. F. Wright*, Can. J. Chem., 43, 312 (1965).
271. *В. И. Соколов, О. А. Ркутов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 222.
272. *H. C. Brown, J. T. Kurek*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5647 (1969).
273. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 670.
274. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 1178.
275. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1983, part 1, 591.
276. *R. A. Kretchmer, P. J. Doly*, J. Org. Chem., 41, 192 (1976).
277. *В. И. Соколов, О. А. Ркутов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1632.
278. *C. H. Heathcock*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8, 134 (1969).
279. *C. H. Heathcock*, Angew. Chem., 81, 148 (1969).
280. *J. S. Brimacombe, J. A. Miller, U. Zakir*, Carbohydr. Res., 41, C3 (1975).

281. J. S. Brimacombe, J. A. Miller, U. Zakir, Carbohydr. Res., 44, C9 (1975).  
 282. J. S. Brimacombe, J. A. Miller, U. Zakir, Carbohydr. Res., 49, 233 (1976).  
 283. S. Gzerneci, B. Georgoulis, C. Provelenghiou, Tetrah. Lett., 1979, 4841.  
 284. G. B. Bachman, M. L. Whitehouse, J. Org. Chem., 32, 2303 (1967).  
 285. W. T. Jr. Miller, M. B. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 83, 180 (1963).  
 286. C. G. Krespan, J. Org. Chem., 25, 105 (1960).  
 287. P. E. Aldrich, E. G. Howard, W. J. Linn, W. J. Middleton, W. H. Sharkey, J. Org. Chem., 28, 184 (1963).  
 288. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. J. Martynov, I. L. Knunyants, Tetrah. Lett., 1970, 1387.  
 289. Ю. В. Киссин, И. П. Белецкая, ВМС, (Б) 11, 297 (1969).  
 290. И. П. Белецкая, А. Н. Рябцев, ВМС, (Б) 17, 75 (1975).  
 291. Пат. США № 3. 294. 830; РЖХ, 11Н159 (1968).  
 292. M. Kurbanov, A. V. Semenovskiy, W. A. Smit, L. V. Shmelev, V. F. Kucherov, Tetrah. Lett., 1972, 2175.  
 293. J. D. Fourneron, M. Julla, J. Chem. Res. Microfiche, 1978, 5417; РЖХ, 21Ж34 (1980).  
 294. M. Julla, J. D. Fourneron, Tetrah., 32, 1113 (1976).  
 295. T. R. Hoye, M. J. Kurth, J. Org. Chem., 44, 3461 (1979).

Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 430—434 (1984 г.)

УДК 547.311+547.23

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СХVIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ С АМИНАМИ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И СТЕРЕОХИМИЯ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН, С. К. ВАРДАПЕТЯН  
и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

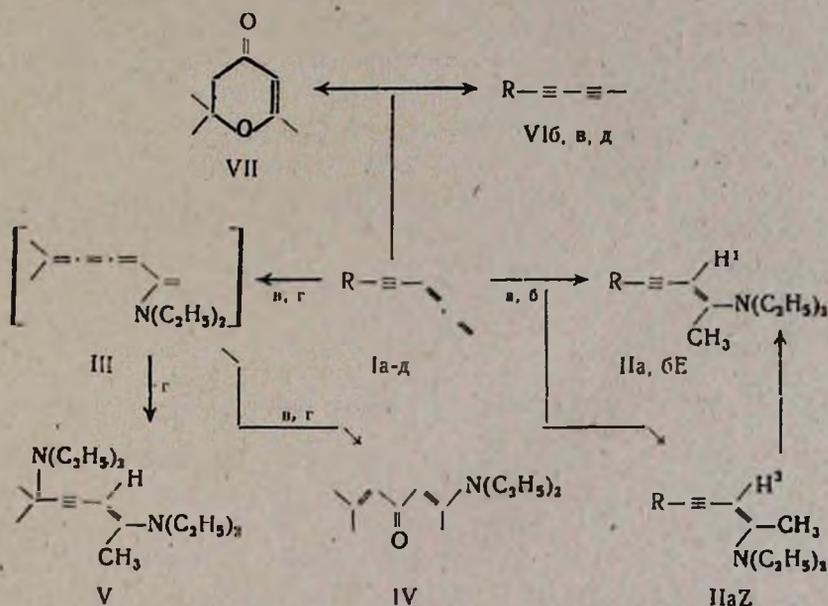
Поступило 8 VIII 1983

Присоединение вторичных аминов к алленилацетиленам в ТГФ протекает нестереоселективно по алленовой группировке с образованием E- и Z-аминоэтиленов. В условиях реакции происходит изомеризация Z-изомера в более стабильный E-изомер. В водной среде наблюдаются два конкурирующих процесса—изомеризация в сопряженные диацетилены и циклогидратация в 2,2,6-триметил-2,3-дигидро-4-пиратон.

Библ. ссылок 11.

С помощью реакций замещения и присоединения с участием алленилацетиленов и аминов ранее нами были синтезированы сшивочные диамиды, диениновые амины [1] и аминокетонидивинилкетониды [2] с E-конфигурацией енаминовой группировки  $RCH=C(CH_3)N(R')_2$ . Возможность стереоселективного создания этого фрагмента подтверждается и в настоящей работе проведением взаимодействия 6-метил-1,2,6-гептатриен-4-ина (Ia) и 4,5-гексадиен-2-нилэтилового эфира (Iб) с диэтиламино в ТГФ. На примере Ia показано, что присоединение диэтиламина по алленовой группировке протекает нестереоселективно, приводя к смеси IIaE- и IIaZ-изомеров. В пользу этого говорят данные ПМР спектра смеси, в котором сигнал  $H^1$  E-изомера проявляется в более слабом поле

( $\delta \text{H}^1$  4,11 м. д.) по сравнению с сигналом  $\text{H}^2$  Z-изомера ( $\delta \text{H}^2$  3,96 м. д.). Протоны этильных групп изомера IIaZ резонируют в более слабых полях, а метильной группы — в более сильном по сравнению с IIaE-изомером. Различия в химических сдвигах указанных групп коррелируются с литературными данными ПМР спектров аминокениновых систем [3, 4]. Примечательно, что первоначально образующаяся с соотношением 3:1 смесь IIaE и IIaZ в условиях реакции со временем полностью превращается в IIaE. Наблюдаемая изомеризация Z-формы в E отличается от литературной аналогии на аминокенинах [4] легкостью протекания, вероятно, обусловленной большим непредельным характером аминокениновой системы. Таким образом, высокая конфигурационная чистота продуктов присоединения аминов к алленилацетиленам обусловлена большей термодинамической устойчивостью E-формы по сравнению с Z-формой. Это справедливо, по всей вероятности, и в случаях ениновых диаминов [1] и аминокенинов [2].



а  $\text{R}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ; б  $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ; в  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$ ; г  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ ; д Ph

В одном из предыдущих сообщений образование аминокенинов при взаимодействии 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-ола (Iв) с безводными аминами нами было представлено как присоединение амина по алленовой группировке, сопровождаемое перегруппировкой Майера-Шустера [2]. Однако с помощью ГЖХ и ПМР не было обнаружено никаких промежуточных соединений при проведении реакции Iв с сухим диэтиламинем в ТГФ при  $25^\circ$ . На основании литературных данных о стабильности аминокениновых спиртов в безводных средах [5] можно утверждать, что предполагаемые ранее в качестве интермедиатов б-диалкиламино-2,6-диметил-5-гептен-3-ин-2-олы в случае образования должны быть детектированы указанными методами. Что касается перегруппировок Майера-Шустера, то неизвестно ни одного случая основного катализа в случае третичных спиртов. Поэтому предложенная ранее схе-

ма кажется неправдоподобной. Более вероятным представляется взаимодействие *Iв* с аминами как замещение с перегруппировкой [1] с последующим присоединением выделившейся молекулы воды к винилбутатриеновой системе III. Достоверность второй стадии показана нами при введении в реакцию с диэтиламином 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-3-ина (*Iг*). Как известно, эта реакция в отсутствие воды протекает с промежуточным образованием винилбутатриенового амина III [1], который в данном случае присоединяет наряду с диэтиламином воду с образованием 2-диэтиламино-6-метил-2,5-гептадиен-4-она (IV). Исключительная лабильность аминовинилбутатриена в условиях реакции, по-видимому, и является причиной невозможности его обнаружения.

При взаимодействии алленилацетиленов с водными аминами происходят две конкурирующие реакции—прототропная изомеризация в сопряженные диацетилены VI и основная циклогидратация в случае *Iв*, приводящая к 2,2,6-триметил-2,3-дигидро-4-пиранону (VII). В среде водного аммиака алленилацетилены I (б, в, д) подвергаются исключительно изомеризации, что может служить препаративным способом получения метилдиацетиленов [6]. Наибольший выход (54,3%) дигидропиранона VII достигается при применении водного пиперидина, в случае которого изомеризация практически не происходит. Показано, что в условиях основной гидратации *Iв* 2-диметиламино-6-метил-2,5-гептадиен-4-он превращается в пиранон VII. Интересно, что это превращение наблюдалось также при попытке очистки аминокетона на силикагеле с применением метанола в качестве элюента. Эти данные указывают на возможность промежуточного образования аминодивинилкетона при основной гидратации *Iв*.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в  $CCl_4$  на приборе "Perkin-Elmer R-12B" с применением ГМДС в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры получены на приборе UR-20. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (5 модель), Колонка—2 м × 3 мм, наполнитель 5% SE-30 на хроматоне N-AW DMCS (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (45 мл/мин).

1,6-Диметил-1,5-гексадиен-3-инилдиэтиламин (IIa). а) Смесь 0,3 г (0,003 моля) Ia, 0,44 г (0,006 моля) диэтиламина в 3 мл ТГФ кипятят 5 ч и перегоняют. Выделяют 0,4 г (75%) IIaE с т. кип. 90—91°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5750. Спектр ПМР идентичен с описанным в [1].

б) Смесь 0,5 г (0,005 моля) Ia, 0,73 г (0,01 моля) диэтиламина и 5 мл ТГФ выдерживают 2,5 ч при 25°. От части реакционной смеси удаляют ТГФ и диэтиламин и регистрируют ПМР спектр в  $CCl_4$  (д, м. д.), в котором наряду с сигналами IIaE обнаружены сигналы IIaZ—1,11 т ( $\underline{CH_2CH_2}$ ,  $J = 7,0$  Гц), 1,80 м ( $\underline{CH_2C=CH_2}$ ), 1,82 с ( $\underline{CH_2C=CH}$ ), 3,41 кв ( $\underline{CH_2CH_2}$ ), 3,96 с. ушир. ( $\underline{CH=CCH_3}$ ), 4,90 м ( $\underline{CH_2=CCH_3}$ ). Соотношение IIaE:IIaZ—3:1. Спектр ПМР реакционной смеси через 3 суток показал наличие только IIaE.

*1-Метил-5-этокси-1-пентен-3-инилдиэтиламин (116)*. Из 1,22 г (0,01 моля) 16, 1,46 г (0,02 моля) диэтиламина в 3 мл ТГФ аналогично предыдущему (метод а) получают 1,1 г (75%) 116Е, т. кип. 108—110°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5325. Найдено %: С 72,61; Н 10,65; N 7,29.  $C_{12}H_{21}NO$ . Вычислено %: С 73,80; Н 10,83; N 7,16. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1590 (C=C), 2210 (C≡C), 1100, 1160, 1270 (COC). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,06 т ( $CH_2CH_2N$ ,  $J = 7,0$  Гц), 1,13 т ( $CH_2CH_2O$ ,  $J = 7,0$  Гц), 2,05 с ( $CH_2C=C$ ), 3,18 кв ( $CH_2CH_2N$ ), 3,51 кв ( $CH_2CH_2O$ ), 4,05 т (H<sup>α</sup>). 4,20 д ( $CH_2OC=C$ ,  $J_{CH, C=C} = 2,8$  Гц).

*Взаимодействие 1е с диэтиламино*. Эквимолярные количества реагентов (0,003 моля) перемешивают в ТГФ (3 мл) при 25°. Через сутки от части реакционной смеси отгоняют ТГФ и непрореагировавший диэтиламин и получают ПМР спектр в  $CCl_4$ , в котором обнаруживают сигналы 1в [7] и IV [2]. Соотношение 1в : IV—1,4 : 1. Через 3 суток реакция полностью завершается.

*Взаимодействие 1г с водным диэтиламино*. 1,4 г хлорида 1г (0,01 моля) прибавляют к раствору 1,46 г (0,02 моля) диэтиламина в 0,18 г (0,01 моля)  $H_2O$  и 4 мл ТГФ при—10°. Смесь выдерживают 24 ч, экстрагируют эфиром и сушат над  $MgSO_4$ . После удаления эфира выделяют смесь V и IV с соотношением 1 : 2 по ПМР [1, 2].

*Изомеризация алленилацетиленов I (б, в, д)*. 0,05 моля алленилацетилена и 20 мл 25%  $NH_4OH$  нагревают 1,5 ч при 85° в запаянной ампуле. Ампулу охлаждают, вскрывают, от содержимого удаляют большую часть аммиака и экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме. Выделяют: в случае 1б—1в6 (выход 65%) т. кип. 46—48°/1 мм [8]. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1100, 1170, 1260 (COC), 2250 (C≡C). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,14 т ( $CH_2CH_2$ ,  $J = 7,0$  Гц), 1,90 т ( $CH_2C\equiv C$ ,  $J = 1,2$  Гц), 3,48 кв ( $CH_2CH_2$ ), 4,10 кв ( $CH_2C\equiv C$ ), в случае 1в—1в6 (выход 90%) т. кип. 69—70°/1 мм, т. пл. 44—45° (гексан) [9]; в случае 1д—1д6 (выход 88%) т. кип. 80—81°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,6290 [10].

*Основная гидратация 1в*. Смесь 3,0 г (0,025 моля) 1в, 4,25 г (0,05 моля) пиперидина и 10 мл воды нагревают в запаянной ампуле 1 ч при 95°. Ампулу охлаждают, вскрывают, содержимое подкисляют 10%  $HCl$  до кислой реакции и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором  $K_2CO_3$ , водой и сушат над  $MgSO_4$ . После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме выделяют: 1,9 г (54%) пиранона VII, т. кип. 51—53°/1 мм [11]. Содержание 1в6 по ГЖХ и ПМР 3%. При применении диметиламина вместо пиперидина выход VII 32,6%, а диэтиламина—40%, чистота 50%.

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХVІІІ. ԱԼԵՆԻԼԱՑԵՆԻԼԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ:  
ՍԻՆԹԵՏԻԿ ԱՍԳԵԿՏՆԵՐԸ ԵՎ ՍՏԵՐԵՈՒԿԵՄԻԱՆ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Ղ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆՅԱՆ

Յույց է տրված, որ երկրորդային ամինների միացումն ալենիլացետիլեն-  
նների տետրահիդրոֆուրանում ընթանում է ալենային խմբավորման նկատ-  
մամբ ոչ ստերեոսելեկտիվ՝ առաջացնելով E- և Z-ամինոենյններ: Ռեակցիայի  
պայմաններում տեղի է ունենում Z-իզոմերի իզոմերացում ալբիլ կայուն  
E-իզոմերի:

Ջրային միջավայրում նկատվում են երկու մրցակից պրոցեսներ՝ իզո-  
մերիզացիա դեպի դուգորդված դիացետիլեններ և ցիկլոհիդրատացիա դեպի  
2,2,6-տրիմեթիլ-2,3-դիհիդրո-4-պիրանոն:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### СХVІІІ. ІNТЕRАСՏІOՆ OF ALLENYLACETYLENES WITH AMINES. SYNTHETIC ASPECTS AND STEREOCHEMISTRY

A. P. KHRIMIAN, A. V. KARAPETIAN, S. K. VARDAPETIAN  
and Sh. O. BADANIAN

The addition of secondary amines to allenylacetylenes in tetrahydrofuran proceeds nonstereoselectively with regard to the allenic bond forming E- and Z-aminoenynes. Isomerization of the Z-isomer into the more stable E-isomer takes place under reaction conditions. Two competitive reactions, i. e. isomerization into conjugated diacetylenes and cyclohydration to 2,2,6-trimethyl-2,3-dihydro-4-pyranon are observed in aqueous media.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 40 (1981); 35, 153 (1982).
2. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 270 (1982).
3. А. А. Петров, И. А. Маретина, Н. А. Погоржельская, ЖОрХ, 2, 1757 (1966).
4. Б. П. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2345.
5. С. А. Вартачян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 1, 37 (1965).
6. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР № 979317, Бюлл. изобр. № 45 (1982).
7. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 913.
8. W. Chodkiewicz, Ann. Chim. France, (13), 2, 819. (1957).
9. А. И. Волков, Ю. М. Скворцов, Ж. А. Овсепян, Изв. АН СССР, ОХН, 1972, 536.
10. А. А. Петров, К. А. Молодова, ЖОХ, 32, 3510 (1962).
11. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР № 706413, Бюлл. изобр. № 48 (1979).

## ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРОПРЕНА ИЗ БУТАДИЕНА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Э. М. АСАТРИАН, Г. С. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 II 1983

Исследовано дегидрохлорирование хлорорганических соединений в отходах производства хлоропрена из бутадиена в водных растворах гидроокиси натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса. Найдены оптимальные условия реакции. Табл. 4, библиограф. ссылок 9.

В продолжение работ в области дегидрохлорирования хлорорганических соединений водной щелочью в условиях межфазного катализа [1—3] изучено дегидрохлорирование хлорорганических соединений в отходах производства хлоропрена из бутадиена [4]. Реальный состав отходов в вес. % по стадиям производства следующий:

„а“ — отходы стадии хлорирования бутадиена	
3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1)	12,9
1,4-дихлор-2-бутен (1,4-ДХБ-2)	73,6
мезо- и <i>d,l</i> -тетрахлорбутаны	2,3
высококипящие соединения неустанов-	
ленного состава	2,2
полимерные вещества	8,0
„б“ — отходы стадии изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1;	
$\beta$ -хлоропрен	2,6
$\alpha$ -хлоропрен	46,0
3,4-ДХБ-1	25,0
моноклорбутены и дихлорбутаны	20,4
полимерные вещества	6,0
„в“ — отходы стадии дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1	
$\beta$ -хлоропрен	11,9
$\alpha$ -хлоропрен	6,1
высококипящие соединения неустанов-	
ленного состава	65,5
полимерные вещества	16,5

В настоящее время указанные отходы подвергаются высокотемпературному способу обезвреживания на установке, эксплуатация которой представляет большие затруднения. Поэтому изыскание путей утилизации указанных отходов с целью извлечения ценных мономеров для получения различных высокомолекулярных соединений, используемых в производстве лакокрасочных материалов, является актуальной зада-

чей. Исходя из этого исследовано дегидрохлорирование отходов «а», «б», «в» раздельно и их смесей в присутствии ( $C_{10-18}$ -алкил)диметилбензиламмоний хлорида (катамина АБ).

Реакцию проводили при  $50^\circ$  с целью получения смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропренов, содержащих полимерные вещества, и при  $90^\circ$  (с одновременной отгонкой хлоропренов) для получения смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропренов.

Как видно из приведенного состава «а», основными компонентами являются дихлорбутены (ДХБ), дегидрохлорирование которых приводит к образованию смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропренов [1—3,5,6], представляющей интерес для получения различных сополимеров.

Интересно отметить, что при любых вариациях условий реакции тетрахлорбутаны [7, 8] и 3,4-ДХБ-1 [1] конвертируются количественно (табл. 1), а монохлорбутены и дихлорбутаны дегидрохлорированию не подвергаются.

Таблица 1

Водно-щелочное дегидрохлорирование отходов «а» в присутствии катамина АБ и 0,15%  $Na_2S$  при  $50^\circ$

Молярное соотношение ДХБ : NaOH	Концентрация NaOH, %	Количество катализатора, вес. % по ДХБ	Конверсия 1,4-ДХБ-2, %		
			2 ч	4 ч	6 ч
1 : 1	45	1	26	38	49
1 : 2	45	1	33	57	63
1 : 3	45	1	52	64	71
1 : 4	45	1	53	68	74
1 : 5	45	1	58	69	74
1 : 2	45	0,5	22	36	49
1 : 2	45	2	45	63	70
1 : 2	45	5	65	81	85
1 : 2	20	1	13	21	30
1 : 2	30	1	21	38	46
1 : 2	40	1	30	52	59
1 : 2*	45	1	34	60	64
1 : 2**	45	1	36	62	67

\* Опыт проводили в присутствии (алкил- $C_{12}$ )бензилдиэтианоламмоний хлорида.

\*\* Опыт проводили в присутствии (алкил- $C_{16}$ )бензилдиэтианоламмоний хлорида.

С целью подавления полимеризации образовавшихся мономеров дегидрохлорирование проводили в присутствии 0,15 вес. % (по количеству отходов) сульфида натрия [9], однако в условиях эксперимента полученный 2,3-дихлор-1,3-бутадиен целиком полимеризуется.

В отличие от результатов дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 [2] в настоящей работе увеличение количества катализатора и едкого натра не приводит к существенному повышению конверсии 1,4-ДХБ-2. Уменьшение концентрации основного агента с целью предотвращения возможной полимеризации образовавшихся мономеров резко снижает конвер-

сию 1,4-ДХБ-2. Кроме того, оказалось, что в отличие от данных [2] влияние различных катализаторов на выходы продуктов дегидрохлорирования менее существенно. Однако полученные результаты согласуются с выявленным в работе [2] рядом уменьшения активности катализаторов.

Отметим, что в условиях реакции наблюдается образование значительного количества (54%) полимерных продуктов (табл. 2). Поэтому для получения относительно высоких значений конверсий ДХБ и предотвращения полимеризации изомерных хлоропренов дегидрохлорирование отходов «а» осуществляли в среде толуола в присутствии ингибиторов полимеризации—фенотиазина и сульфида натрия. Оказалось, что использование толуола в качестве растворителя надежно предотвращает полимеризацию хлоропренов. Так, при соотношении отход : толуол 1 : 4 полимеризация практически полностью подавляется, а выход хлоропренов достигает 97%. Однако при этом конверсия 1,4-ДХБ-2 составляет всего 54%, вследствие чего содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропренов в общей смеси не превышает 40%. Поэтому оптимальным можно считать соотношение отход : толуол, 1 : 3.

Таблица 2

Влияние толуола на ход реакции дегидрохлорирования отходов „а“  
(молярное соотношение дихлорбутенов и 45% NaOH 1:2,  
1 вес. % каталина АБ, 0.15% Na<sub>2</sub>S, 50°)

Количество толуола, вес. соотношение к отходу	Конверсия 1,4-ДХБ-2 через 9 ч, %	Количество полимерных веществ после дегидрохлорирования отходов, %	Выход $\alpha$ - и $\beta$ -хлоропренов по прореагировавшим ДХБ, %	Содержание $\alpha$ - и $\beta$ -хлоропренов в продуктах реакции, %
—	80	54	33	20
1:2	76	16	85	50
1:3	68	12	91	49
1:4	54	9	97	40
1:3	69	19	82	46
1:3*	69	13	93	49
—**	100	12	97	62

\* Опыт проводили в присутствии фенотиазина [9].

\*\* Опыт проводили при 90° с одновременной отгонкой хлоропренов в течение 15 мин.

Как видно из данных табл. 2, при проведении дегидрохлорирования при 90° с одновременной отгонкой хлоропренов 1,4-ДХБ-2 количественно конвертируется, и соответственно суммарное количество  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропренов в продуктах реакции достигает 62%.

При дегидрохлорировании отходов «б» в присутствии 0,1% каталина АБ [1] количество полимерных веществ составляет 33% (табл. 3). Для предотвращения полимеризации хлоропренов аналогично отходам «а» реакцию осуществляли в среде толуола. При этом полимеризация мономеров практически подавляется, однако конверсия 3,4-ДХБ-1 умень-

шается на 12%. С целью повышения конверсии дихлорбутена и уменьшения полимерообразования дегидрохлорирование осуществлено в среде толуола с 1% катализатора. Оказалось, что за 30 мин количество полимерных веществ не превышает 9%, выход хлоропренов достигает 92%, а содержание хлоропренов в смеси продуктов возрастает до 69% (табл. 3).

Таблица 3

Водно-щелочное дегидрохлорирование отходов „б“ в присутствии катамина АБ (45% NaOH, 0,15% Na<sub>2</sub>S, 50°)

Весовое соотношение отходов : толуол	Кол-во катализатора, вес. % по ДХБ	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %				Кол-во полимерных веществ после дегидрохлорирования, %	Выход α- и β-хлоропренов, %	Содержание α- и β-хлоропренов в продуктах реакции, %
		10 мин	30 мин	60 мин	120 мин			
—	0,05	30	50	57	62	26	81	51
—	0,1	39	61	74	81	33	56	36
1:3	0,1	31	53	65	69	10	93	59
1:3	1,0	70	101	—	—	9	92	69
—*	0,1	100	—	—	—	10	93	60

\* Опыт проводили при 90° с одновременной отгонкой хлоропренов.

На основании вышеприведенных результатов осуществлено дегидрохлорирование смеси отходов «а» и «б», а также «а», «б» и «в» (табл. 4).

Таблица 4

Водно-щелочное дегидрохлорирование смесей отходов (в присутствии 1% катамина АБ, 45% NaOH, 0,15% Na<sub>2</sub>S)

Весовое соотношение «а»: «б»: «в»: : толуол	Температура реакции, С	Конверсия 1,4-ДХБ-2, %		Кол-во полимерных веществ после дегидрохлорирования, %	Выход α- и β-хлоропренов, %	Содержание α- и β-хлоропренов в продуктах реакции, %	
		10 мин	9 ч			в отгоне	всего
1:1:0:6	50	—	72	35	53	—	37
1:1:1:3	50	—	74	37	49	—	42
1:1:1:0	50	—	78	47	44	—	30
1:1:1:0	90	100	—	40	100	56	53
1:1:1:1	90	100	—	23	100	75	53

Как видно из данных табл. 4, при осуществлении реакции при 50° конверсия 1,4-ДХБ-2 через 9 ч составляет всего 78%, а при 90° с одновременной отгонкой мономеров достигаются количественные значения конверсий дихлорбутенов и выхода хлоропренов через 10 мин.

Исходя из полученных данных можно заключить, что при осуществлении реакции при 90° с одновременной отгонкой мономеров целесообразно подвергать дегидрохлорированию смесь потоков «а», «б»,

«и». В случае проведения дегидрохлорирования при 50° необходимо проводить реакцию с потоками «а» и «б» отдельно, потому что в потоке «а» содержится 73,6% 1,4-ДХБ-2, дегидрохлорирование которого в условиях реакции завершится в течение 9 ч (табл. 4). За это время β-хлоропрен в основном полимеризуется. Поток «в» следует добавлять к потокам «а» или «б» или их смеси после дегидрохлорирования.

Таким образом, разработан простой метод утилизации хлорорганических отходов производства хлоропрена из бутадиена с получением ценных мономеров.

### Экспериментальная часть

Образцы органических отходов взяты в производстве хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит». Едкий натр («ч») использовали товарный продукт. Катализаторы получали по стандартной методике в виде 40—50% водного раствора.

а) *Опыты при 50°*. Реакцию проводили в трехтубусной круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции. Смесь 14,5 г отходов «а», 0,1—0,5 моля 20—45% раствора едкого натра, 0,22 г 8% раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,022 г фснотиазина), 0,5—5,0 вес % (по отходам) катализатора и 33,3—66,7 мл толуола интенсивно перемешивали. Аналогично проведена реакция с 25,0 г отходов «б», 0,05 моля 45% раствора едкого натра, 0,034 г 8% раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , 0,05—1,0 вес % (по отходам) катализатора и 86,2 мл толуола, или с 22,5 г смеси отходов «а» и «б» (1 : 1 по весу), 0,2 моля 45% раствора едкого натра и 0,034 г 8% раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , 1 вес % (по отходам) катализатора и 77,6 мл толуола, или с 33,7 г смеси отходов «а», «б» и «в» (1 : 1 : 1 по весу), 0,2 моля 45% едкого натра и 0,051 г 8% раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , 1,0 вес % (по отходам) катализатора и 116,2 мл толуола.

б) *Опыты при 90°*. Отходы «а», «б», «в» или смеси отходов в приведенных соотношениях с реагентами помещали в четырехтубусную колбу с рубашкой, снабженную мешалкой, воронкой для подачи реагентов, трубкой для барботажа пара и дефлегматором, соединенным с холодильником и приемником, для отгонки α- и β-хлоропренов и возврата непрореагировавших дихлорбутенов в реакционную колбу. Пар под давлением 2 атм подавали по завершении реакции для облегчения отгонки α- и β-хлоропренов.

### Определение количества полимерных продуктов

После завершения реакции отгоняли продукты реакции, не перегоняющиеся полимерные вещества извлекали из реакционной колбы, отмывали от едкого натра и хлористого натрия, сушили в взвешивали.

### Определение конверсии дихлорбутенов и выходов продуктов реакции

Отогнавшуюся органическую часть сушили над  $\text{CaCl}_2$ , взвешивали и подвергали ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза 25% НПС на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, ско-

рость 30 мл/мин. Размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура колонок 70—160°, линейное программирование 8°/ мин.

ՔԼՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԿՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է բուտադիենից քլորոպրենի ստացման արտադրության թափոններում քլորօրգանական միացությունների դեհիդրոքլորացումը նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ: Գտնված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները:

DEHYDROCHLORINATION OF CHLORORGANIC COMPOUNDS  
IN THE CHLOROPRENE PRODUCTION WASTES UNDER  
CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

E. M. ASSATRIAN, G. S. GRIGORIAN, A. Ts. MALKHASSIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

Dehydrochlorination of chlororganic compounds in the wastes of chloroprene production from butadiene in aqueous solutions of sodium hydroxide in the presence of interphase catalysts has been studied. Optimal reaction conditions have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 34, 404 (1981).
2. Э. М. Асатрян, Г. С. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 36, 527 (1983).
3. Э. М. Асатрян, Г. С. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 36, 644 (1983).
4. С. М. Миракян, Г. А. Чухаджян, Промышл. Армении, № 9, 25 (1981).
5. А. Е. Калайджан, И. М. Ростомян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
6. Авт. свид. СССР № 771081, Бюлл. изобр. № 38 (1980).
7. Яп. пат. № 52—926, РЖХ, 1977, 24Н28П.
8. Пат. США № 3514496, РЖХ, 1971, 5Н21П.
9. Г. А. Чухаджян, Н. Т. Бабалян, Способ и технология получения хлоропрена из бутадена, Инструкция НПО «Наприт», Ереван, 1980, стр. 66.

## ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

Г. С. ГРИГОРЯН, Э. М. АСАТРЯН, С. К. АКОПЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН  
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 29 VIII 1983

Изучены пути образования ацетальдегида, кротонового альдегида, изомерных бутендиолов и других побочных продуктов водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен. Установлено, что образование указанных веществ обусловлено гидролизом 3,4-дихлор-1-бутена и примесей 1,4-дихлор-2-бутена в нем. Выделены некоторые промежуточные продукты гидролиза, на основании чего обсуждаются возможные маршруты образования побочных продуктов.

Табл. 2, библиографических ссылок 16.

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) 20% раствором едкого натра при 90° лежит в основе промышленного способа получения 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена) из бутадиена [1]. При этом, помимо целевого продукта, образуются как другой продукт дегидрохлорирования—1-хлор-1,3-бутадиен ( $\alpha$ -хлоропрен), так и продукты гидролиза и дальнейших превращений 3,4-ДХБ-1.

Эти примеси, с одной стороны, загрязняют целевой продукт, с другой—увеличивают содержание органических соединений в сточных водах, из-за чего осложняются технологические схемы очистки хлоропрена и сточных вод.

Из побочных продуктов промышленного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 особенно нежелательно образование продуктов гидролиза и ацетальдегида, поскольку наличие гидроксилсодержащих соединений затрудняет адсорбционную очистку сточных вод [2], а присутствие ацетальдегида в хлоропрене ухудшает качество хлоропреновых каучуков и латексов [3]. Кроме того, ацетальдегид легко полимеризуется [4], что приводит к забивке теплообменников и ректификационных колонн, из-за чего затрудняется эксплуатация оборудования. Исходя из сказанного нами изучены возможные пути образования побочных продуктов дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 с целью предотвращения их образования.

Экстракцией эфиром органических соединений из промышленных водных стоков стадии дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 обнаружены 2-бутен-1,4-диол, 3-бутен-1,2-диол и 1-хлор-3-бутен-2-ол, которые могли образоваться вследствие гидролиза 3,4-ДХБ-1 и содержащейся в нем примеси 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2), обнаружен также ацетальдегид. Можно было предположить, что последний является результатом дальнейшего превращения продуктов гидролиза дихлорбутенов. Для проверки этого предположения дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 прове-

дено в условиях, способствующих гидролизу (90°, 2% раствор NaOH или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в присутствии оксалата или формиата натрия [5—7]).

Как видно из данных табл. 1, в условиях, благоприятных для гидролиза, выход ацетальдегида по израсходованному дихлорбутену возрастает до 8,3%, т. е. более чем в 4 раза по сравнению с промышленным дегидрохлорированием (2,0% [8]). Этот факт убедительно свидетельствует о том, что образование ацетальдегида связано с гидролизом дихлорбутенов. Кроме того, методом конкурирующих реакций определена сравнительная реакционная способность изучаемых дихлорбутенов в конкурирующих реакциях дегидрохлорирования и гидролиза (гидролиз 1,4-ДХБ-2 описан также в [9, 10]). Оказалось, что 1,4-ДХБ-2 гидролизуется почти в 5 раз быстрее, чем 3,4-ДХБ-1.

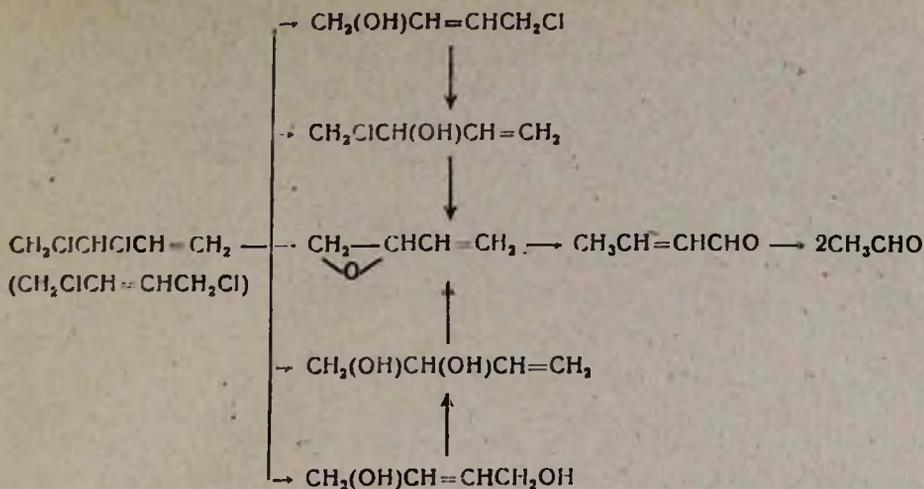
Таблица 1

Выход продуктов гидролиза 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 2% растворами едкого натра или карбоната натрия в присутствии катализаторов гидролиза (90°, 4 ч)  
Выходы рассчитаны на израсходованный дихлорбутен

Дихлорбутен	Основной агент	Катализатор гидролиза	Молярное отношение дихлорбутен : основной агент : катализатор	Конверсия дихлорбутенов, %	Выход продуктов дегидрохлорирования, %	Выход продуктов гидролиза, %							
						суммарно	3-бутен-1,2-диол	2-бутен-1,1-диол	1,2-эпоксипропан	кетоновый альдегид	ацетальдегид	Выход неидентифицированных продуктов, %	Выход высокомолекулярных соединений, %
3,4-ДХБ-1	—	HCOONa	1:1:2	3,7	67,6	32,4	—	—	—	—	32,4	—	—
"	NaOH	(COONa) <sub>2</sub>	1:1:1	85,2	65,9	22,6	6,4	5,3	3,2	2,2	5,5	7,7	5,8
"	"	HCOONa	1:1:2	83,6	64,5	21,4	4,6	6,5	1,9	3,0	5,4	8,8	5,3
"	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(COONa) <sub>2</sub>	1:1:1	67,8	3,5	73,9	29,9	23,4	4,5	7,8	8,3	4,6	18,0
"	"	HCOONa	1:1:2	72,0	3,3	77,1	23,1	36,0	3,6	7,7	6,7	5,2	14,4
1,4-ДХБ-2	"	(COONa) <sub>2</sub>	1:1:1	86,6	5,0	78,9	26,6	40,4	—	4,6	7,3	6,4	9,7
Смесь 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1	NaOH	(COONa) <sub>2</sub>	5:5:1:1	13,7	21,2	46,4	18,2	19,0	4,3	7,5	6,8	11,0	—
				7,1	11,9	9,4							

Анализ продуктов реакции позволил предположить следующие основные направления образования продуктов гидролиза 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2\*:

\* В [12] показано, что 2-хлор-3-бутен-1-ол быстро изомеризуется в 4-хлор-2-бутен-1-ол и в продуктах реакции не обнаруживается. Превращение 1,2-эпоксипропана в кетоновый альдегид описано в [12].



Это предположение подтвердилось при изучении превращений промежуточных продуктов гидролиза (кроме кротонового альдегида, поскольку его превращение в ацетальдегид в щелочной среде общеизвестно [14]) в условиях промышленного дегидрохлорирования (субстрат: NaOH 1:1, 20% NaOH, 90°). Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Взаимодействие продуктов гидролиза 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 с 20% раствором едкого натра (за 1 ч)

Выходы рассчитаны на израсходованное исходное соединение

Исходное соединение	Температура реакции, °С	Конверсия исходного соединения, %	Выход промежуточных продуктов гидролиза, %					Выход неидентифицированных соединений, %	Выход высокомолекулярных соединений, %
			3-бутен-1,2-диол	2-бутен-1,4-диол	1,2-эпокси-3-бутен	кротоновый альдегид	ацетальдегид		
3-бутен-1,2-диол	90	19,0	—	29,5	19,0	11,1	19,6	10,3	10,5
*2-бутен-1,4-диол	90	5,0	20,0	—	—	30,0	30,0	—	20,0
1,2-эпокси-3-бутен	90	75,0	26,0	20,0	—	14,0	11,6	14,6	13,8
1-хлор-3-бутен-2-ол	90	86,3	15,8	11,8	13,8	10,3	29,6	6,1	12,6
"	50	100	17,1	19,7	41,7	6,6	10,7	—	4,2
**1-формоксн-4-хлор-2-бутен	90	100	16,8	23,2	2,8	19,8	22,0	4,3	12,1
"	50	89,2	26,2	17,2	16,2	5,0	6,8	8,0	20,6

\* Время реакции увеличили до 3 ч.

\*\* Взят вместо неустойчивого 4-хлор-2-бутен-1-ола.

Из приведенных данных следует, что наибольший вклад в образование ацетальдегида имеет путь хлорангидрин → 1,2-эпокси-3-бутен → кротоновый альдегид → ацетальдегид. Доля образования ацетальдегида

через изомерные бутендиолы оказалась небольшой, т. к. суммарная величина конверсий последних составляет 24%. Следует отметить, что образования дигидрофурана и метилвинилкетона в условиях реакции не наблюдалось. Понижение температуры реакции гидролиза монохлоргидринов увеличивает долю образования бутендиолов и 1,2-эпокси-3-бутена.

Таким образом, из полученных данных следует, что для уменьшения образования ацетальдегида и других продуктов гидролиза необходимо предотвратить образование монохлоргидринов.

### Экспериментальная часть

Едкий натр и соли натрия (хлорид «ч.», карбонат «х. ч.»), формиат («ч.») и оксалат («ч.») использовали реактивные без дополнительной очистки. Хлор жидкий («ч.») использовали без дополнительной осушки. 1,3-Бутадиен («ч.») перед употреблением очищали сжижением-испарением. ДМФА («ч.») использовали без очистки. Диэтиловый эфир («ч.») перегоняли и хранили над натриевой стружкой. 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1—полупродукты производства хлоропрена—получали в НПО «Наирит» и очищали до содержания основного вещества 99%. 2-Бутен-1,4-диол («ч.»), 3-бутен-1,2-диол («ч.») и кротоновый альдегид «ч.» использовали без дополнительной очистки. Ацетальдегид получали по методу [15].

ИК спектры соединений сняты на спектрометре ИКС-14А. Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) проводили на приборе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель—гелий, скорость 30 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, наполнитель 10% апиезона L на хромосорбе W, температура колонок 70—200°, линейное программирование 8°/мин.

### Изучение состава водных стоков производства хлоропрена из бутадиена

К 1000 г водных стоков после фильтрации от полимерных частиц через стеклянный фильтр 100 мкм добавляли хлористый натрий до насыщения и экстрагировали эфиром 3×200 г. Эфирные экстракты объединяли и упаривали. Остаток 0,46 г (0,046%) идентифицировали с известными образцами ацетальдегида, 2-бутен-1,4-диола, 3-бутен-1,2-диола и 1-хлор-3-бутен-1-ола [12] по ГЖХ.

*Гидролиз 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2.* Смесь 25 г (0,2 моля) дихлорбутена с 8 г (0,2 моля) NaOH или 21,2 г (0,2 моля) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 26,8 г (0,2 моля) формиата или 26,8 г (0,1 моля) оксалата натрия в 500 мл воды интенсивно перемешивали при 90° в течение 3 ч. 1,2-Эпокси-3-бутен конденсировали в приемнике при +10°, а ацетальдегид в сосуде Дьюара при -60°, водную фазу насыщали NaCl, экстрагировали эфиром, эфир упаривали. Остаток взвешивали и анализировали по ГЖХ. Полимерные вещества высушивали и взвешивали.

Эксперименты по определению сравнительной реакционной способности методом конкурирующих реакций проводили аналогично, с использованием 0,8 г (0,02 моля) едкого натра и 2,7 г (0,01 моля) окса-

лата натрия на 25 г смеси дихлорбутенов в соотношении 1 : 1. В органической фазе количественно определяли соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропрена и остаток 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-2. Количественное определение продуктов гидролиза в водной фазе проводили аналогичным образом. Из данных остаточного 1,4-ДХБ-2, 3,4-ДХБ-1, выхода  $\alpha$ -хлоропрена,  $\beta$ -хлоропрена и суммарных продуктов гидролиза рассчитали выход продуктов гидролиза по 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 отдельно. Данные приведены в табл. 1.

*Соотношение цис- и транс-изомеров в использованном 1,4-ДХБ-2 составляет 1 : 3.*

*Получение 1-хлор-2-формокси-3-бутена и 1-формокси-4-хлор-2-бутена осуществляли по методу [16].* Через раствор 81 г (1,5 моля) 1,3-бутадиена в 430 г ДМФА при  $-55^{\circ}$  пропускали 107 г (1,5 моля) хлора. После полной подачи хлора реакционную смесь разбавляли охлажденным до  $-40^{\circ}$  абс. эфиром для осаждения смеси хлористых N,N-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиметилен)- и N,N-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиметилен)иммоний. Смесь 180 г (61%) сразу растворяли в 500 г ДМФА, охлажденного до  $-40^{\circ}$  и содержащего 75 г воды. Затем при перемешивании температуру реакционной смеси доводили до комнатной и сливали в воду, дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над хлористым кальцием. Получено 82 г смеси 1-хлор-2-формокси-3-бутена (т. кип.  $63-65^{\circ}/40$  мм [16]) и 1-формокси-4-хлор-2-бутена (т. кип.  $96-98^{\circ}/40$  мм [16]) в молярном соотношении 2 : 1. Перегонкой на колонке длиной 1200 мм и диаметром 20 мм формоксихлорбутены разделили индивидуально с чистотой 99% по ГЖХ.

*Получение 1-хлор-3-бутен-2-ола.* Смесь 27 г (0,2 моля) 1-хлор-2-формокси-3-бутена интенсивно перемешивали с 105 г (0,2 моля) 20% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $30^{\circ}$  в течение 2 ч. После исчезновения органической фазы водный слой экстрагировали 100 г эфира в три порции. Экстракт перегоняли, получили 9,4 г 1-хлор-3-бутен-2-ола, т. кип.  $144-147^{\circ}/760$  мм.

*Получение 1,2-эпокси-3-бутена [16].* К раствору 28 г (0,5 моля) КОН в 112 мл воды при  $35^{\circ}$  и перемешивании прикапывали 33 г (0,25 моля) 1-хлор-2-формокси-3-бутена в течение 1 ч. Затем экстрагировали эфиром, сушили над хлористым кальцием и после удаления эфира получили 12,2 г (81%) 1,2-эпокси-3-бутена с т. кип.  $63-64^{\circ}/680$  мм (чистота по ГЖХ 98%). Индивидуальность доказана при помощи ГЖХ.

*Взаимодействие промежуточных продуктов гидролиза дихлорбутенов с раствором едкого натра в условиях промышленного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1.* 8,8 г (0,1 моля) 3-бутен-1,2-диола или 8,8 г (0,1 моля) 2-бутен-1,4-диола, или 10,6 г (0,1 моля) 1-хлор-3-бутен-2-ола, или 12,0 г (0,2 моля) 1,2-эпокси-3-бутена, или 13,4 г (0,1 моля) 1-формокси-4-хлор-2-бутена при  $90^{\circ}$  интенсивно перемешивали с эквимолярным количеством 20% раствора NaOH. 1,2-Эпокси-3-бутен конденсировали в приемник при  $+10^{\circ}$ , а ацетальдегид—в сосуде Дьюара при  $-60^{\circ}$ . Водную фазу насыщали хлористым натрием и экстрагировали равным количеством эфира в три порции. Эфир перегоняли, остаток взвешивали и анализировали по ГЖХ. Полимерные вещества отделяли фильтрованием через бумагу, сушили и взвешивали.

3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ՔՈՒՏԵՆԻ ԴԵՊԻ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆ ԶՐԱՀԻՄՆԱՑԻՆ ԴԵՀԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑ-  
ՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿՈՂՄՆԱԿԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և  
Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3,4-դիքլոր-1-բուտենի դեպի քլորոպրեն շրահիմնա-  
յին դեհիդրոքլորացման ժամանակ ացետալդեհիդի, կրոտոնալդեհիդի, իզո-  
մերային բուտենդիոլների և այլ կողմնակի արգասիքների առաջացման ուղի-  
ները: Հաստատված է, որ նշված նյութերի առաջացումը պայմանավորված է  
3,4-դիքլոր-1-բուտենի և նրա մեջ որպես խառնուրդ 1,4-դիքլոր-2-բուտենի  
հիդրոլիզով: Անջատված են հիդրոլիզի որոշ միջանկյալ միացություններ, որի  
հիման վրա քննարկված են կողմնակի արգասիքների առաջացման հնարավոր  
ուղիները:

INVESTIGATIONS OF BY-PRODUCT FORMATION PATHS  
IN THE AQUEOUS-ALKALINE DEHYDROCHLORINATION  
OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE INTO CHLOROPRENE

G. S. GRIGORIAN, E. M. ASSATRIAN, S. K. AKOPIAN,  
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The paths of acetaldehyde, crotonaldehyde, isomeric butene diol and other by-product formation during the aqueous-alkaline dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene into chloroprene have been studied. The formation of the above mentioned compounds has been shown to be conditioned by the hydrolysis of 3,4-dichloro-1-butene and 1,4-dichloro-2-butene present in the former as an impurity. Certain intermediate products of hydrolysis have been isolated and possible by-product formation paths have been discussed on their basis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Կուխաձյան, Ն. Կ. Բաբայան, Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена, Инструкция НПО «Наирит», Ереван, 1980, стр. 18.
2. «Очистка производственных сточных вод», под ред. Турского и Филиппова, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 190.
3. Ե. Բ. Բадасյան, Կ. Ն. Րախմանյան, Основы технологии синтеза хлоропренового каучука, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 115.
4. Ա. Ն. Նեսեյան, Ն. Ա. Նեսեյան, Начала органической химии, кн. 1, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 276.
5. Яп. пат. 46044 (1968), РЖХ, 18Н26П (1973).
6. Пат. США 3911032 (1972), РЖХ, 14Н46П (1976).
7. Ա. Ն. Բրուսով, ЖОХ, 19, 1179 (1949).
8. См. [1], стр. 165, 175.
9. Яп. пат. 10685 (1968), РЖХ, 6Н45П (1973).
10. Яп. пат. 48—10765 (1969), РЖХ, 7Н33П (1974).
11. Пат. США 3843733 (1972), РЖХ, 1Н35П (1976).
12. Ա. Ա. Քետրով, ЖОХ, 8, 131 (1938).
13. Մ. Ս. Մալինովский. Окисн олефинов и их производных, Изд. ГХИ, М., 1961, стр. 377.

14. П. Каррер, Курс органической химии, Гос. научно-техн. изд. химич. лит-ры, Л., 1962, стр. 206.
15. Общий практикум по органической химии, под ред. Коста, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 606.
16. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 890 (1979).

*Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 447—453 (1984 г.)*

УДК 661 : 723.352.113 : 002.67.002.234

## ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

Г. С. ГРИГОРЯН, Э. М. АСАТРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН  
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 23 IX 1983

Установлено, что для предотвращения образования побочных продуктов водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен наиболее эффективно увеличение концентрации едкого натра и применение катализаторов межфазного переноса. Показана возможность очистки сточных вод от растворенных органических примесей.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

Существенным недостатком водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в производстве хлоропрена из бутадиена является образование побочных продуктов гидролиза—гидроксилсодержащих соединений, которые в реакционной среде частично превращаются в ацетальдегид [1]. Гидроксилсодержащие соединения практически полностью переходят в состав стоков, а ацетальдегид загрязняет как сточные воды, так и целевой продукт—хлоропрен. Исходя из вышеизложенного в настоящей работе нами разработаны способы предотвращения образования гидроксилсодержащих соединений и ацетальдегида.

Из результатов [1] следует, что для уменьшения образования ацетальдегида и органических примесей в водных стоках при водно-щелочном дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 необходимо предотвратить гидролиз дихлорбутенов. С этой целью дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 осуществлено в условиях межфазного катализа при 90 и 50°. Полученные данные сравнены с результатами водно-щелочного дегидрохлорирования (табл. 1).

Как видно из приведенных данных, в случае проведения реакции при 90° увеличение концентрации едкого натра от 2 до 45 приводит к почти 5-кратному уменьшению содержания ацетальдегида в хлоропрене, а одновременное добавление катализатора межфазного переноса (катанол C<sub>16</sub>) уменьшает содержание ацетальдегида в 9,5 раз. Еще сильнее сказывается изменение концентрации щелочи на содержание органических примесей в сточных водах. Их количество при указанном увеличении

концентрации щелочи уменьшается ~ в 17 раз. Понижение температуры дегидрохлорирования до 50° при концентрации едкого натра 45% приводит к резкому уменьшению содержания ацетальдегида в хлоропрене без катализатора в 8 раз, а с катанолом C<sub>16</sub>—в 16 раз.

Таблица 1

Содержание ацетальдегида в хлоропрене и количество органических веществ в водной фазе в зависимости от концентрации едкого натра и присутствия катализатора межфазного переноса и его отсутствие:

(молярное отношение 3,4-ДХБ-1 : NaOH 1 : 1, 0,1 вес. % по 3,4-ДХБ-1 катализатора, продолжительность реакции 1 ч)

Температура реакции, °С	Концентрация едкого натра, вес. %	Катализатор	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %	Содержание ацетальдегида в хлоропрене, вес. %	Содержание органических веществ в водной фазе, мг/л	
					непосредственное измерение	при пересчете на 20% NaOH
90	2	без катализатора	86,7	0,76	625	7654
90	20	"	80,6	0,37	1224	1224
90	25	"	76,7	0,35	1415	1061
90	30	"	74,9	0,30	1645	946
90	45	"	2,2	0,16	1433	441
90	2	катамин АБ,	85,9	0,75	382	4676
90	20	"	92,2	0,36	684	684
90	25	"	93,3	0,27	828	621
90	30	"	95,0	0,19	975	560
90	45	"	97,4	0,12	1437	439
90	45	катанол C <sub>16</sub> **	99,1	0,08	1601	490
50	45	без катализатора	2,1	0,02	1858	568
50	45	катамин АБ	55,7	0,02	606	185
50	45	катанол C <sub>16</sub>	94,3	0,005	685	209

\* Диметилбензил (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub> алкил)аммонийхлорид.

\*\* Диэтилбензил (C<sub>16</sub>-алкил)аммонийхлорид.

Понижение температуры реакции от 90 до 50° в присутствии катамина АБ снижает количество органических примесей в водной фазе в 2,4 раза, а без катализатора увеличивает в 1,3 раза. Это можно объяснить преимущественным образованием бутендиолов по сравнению с ацетальдегидом при уменьшении температуры реакции в отсутствие катализатора.

Таким образом, для предотвращения образования побочных продуктов дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 наиболее эффективно увеличение концентрации едкого натра и применение катализаторов межфазного переноса, что приводит одновременно к уменьшению содержания ацетальдегида в хлоропрене и органических примесей в сточных водах. Так, проведение дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 при 50° 45% раствором едкого натра с использованием катанола C<sub>16</sub> (0,1% по 3,4-ДХБ-1) уменьшает содержание ацетальдегида в хлоропрене в 74 раза, а содержание органических примесей в водных стоках—более чем в 3 раза

(табл. 1) по сравнению с промышленным процессом, для которого указанные показатели равны 0,37 и 0,066%, соответственно [2].

В работе [1] показано превращение изомерных бутендиолов в ацетальдегид в щелочной среде при нагревании. Однако вследствие низкой конверсии дихлорбутенов нами сделана попытка осуществить данное превращение в кислой среде с целью увеличения скорости процесса, тем более что аналогичное превращение в кислой среде известно в литературе [3]. В качестве объекта исследований выбраны производственные водные стоки, содержащие 2000 мг/л растворенных органических примесей (после фильтрации через песчаные фильтры), где 900 мг/л составляют изомерные димеры хлоропренов, 860 мг/л—2-бутен-1,4-диол, 150 мг/л—3-бутен-1,2-диол, 100 мг/л—ацетальдегид,  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоропрены.

Таблица 2  
Очистка промышленных водных стоков реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в кислой среде

Температура, °С	рН	Концентрация HCl, %	Содержание основных компонентов водных стоков, мг/л												Вес осадка полимеров через 6 ч, мг/л	Содержание ООУ в водных стоках через 6 ч, мг/л
			2 ч				4 ч				6 ч					
			2-бутен-1,4-диол	3-бутен-1,2-диол	изомерные димеры хлоропрена	ацетальдегид и хлоропрены	2-бутен-1,4-диол	3-бутен-1,2-диол	изомерные димеры хлоропрена	ацетальдегид и хлоропрены	2-бутен-1,4-диол	3-бутен-1,2-диол	изомерные димеры хлоропрена	ацетальдегид и хлоропрены		
90	13,5	—	850	150	900	100	850	150	900	100	840	160	880	90	—	1940
70	5	0,00004	710	240	840	100	560	340	800	100	540	360	780	90	160	1800
90	5	0,00004	520	340	800	90	480	320	730	80	420	300	690	80	260	1700
70	3	0,0037	490	300	600	100	340	300	400	90	340	260	290	90	400	1580
90	3	0,0037	460	340	306	90	300	280	190	70	200	330	170	60	430	1300
70	2	0,037	400	250	540	100	320	200	470	100	280	200	200	90	500	1450
90	2	0,037	230	110	260	80	80	100	110	70	—	—	—	50	150	1260
70	1	0,37	290	230	460	100	230	190	260	90	140	120	50	80	740	1180
90	1	0,37	130	120	90	40	—	—	—	30	—	—	—	20	560	1000
90	0,5	1,85	10	20	20	30	—	—	—	20	—	—	—	20	360	920
90	1*	—	160	120	—	60	—	—	—	50	—	—	—	40	—	1330

\* Примечание: кислая среда достигнута барботажем Cl<sub>2</sub>.

Как видно из табл. 2, а также из данных [1], превращение бутендиолов в ацетальдегид в щелочной среде незначительно. При осуществлении исследуемого превращения в кислой среде (HCl) конверсия бутендиолов резко возрастает, причем степень конверсии находится в прямой зависимости от температуры и продолжительности процесса, и в обратной—от величины рН. Нетрудно заметить, что бутендиолы при 90° полностью конвертируются всего за 2 ч при рН 0,5.

Превращение бутендиолов сопровождалось уменьшением количества растворенных органических примесей вследствие образования полимерных веществ, осевших на стенках колбы, а также частичного улетучивания образующегося ацетальдегида. Отдельным опытом изучено превращение 1000 мг/л 2-бутен-1,4-диола в 16% растворе NaCl при рН 0,5. Показано, что при 90° через 2 ч образуется 300 мг/л нерастворимых полимерных веществ, а содержание органических примесей уменьшается до 100 мг/л.

На основе полученных результатов нами сделана попытка подвергнуть кислотной обработке промышленные сточные воды в сочетании с существующим адсорбционным методом [4] для максимального удаления органических примесей (табл. 3).

Таблица 3

Очистка сточных вод промышленного водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен

Сточные воды	Содержание органических примесей, мг/л							
	начальное содержание	кислотная обработка	адсорбционная очистка щелочных стоков	кислотная обработка после адсорбции	адсорбция после кислотной обработки	обработка хлором*	обработка хлором после адсорбции*	адсорбция после обработки хлором*
После фильтрации через песчаные фильтры	2000	920	1150	80	60	1330	1100	860
Без фильтрации	4100	2300	1240	800	900	3400	1400	2000

\* Примечание; содержание гипохлорита натрия в водной фазе после обработки хлором составляет 0,02—0,06%, хлората натрия — 0,16—0,45%.

Как видно из данных табл. 3, для отфильтрованных сточных вод наибольший эффект уменьшения содержания органических примесей (до 60 мг/л) достигается в случае кислотной обработки с последующей адсорбционной очисткой. В случае обработки нефилтрованных сточных вод требуемая чистота (менее 700 мг/л [5]) не достигается.

Интересно было также исследовать превращение бутендиолов в кислой среде, созданной путем барботажа хлора, в сточные воды при 90°. Как видно из табл. 1, при достижении рН 1 бутендиолы полностью конвертируются за 4 ч, и образования полимеров не наблюдается. Однако в этом случае наряду с высоким содержанием органических примесей сточные воды содержат гипохлорит натрия, что не позволяет использовать их в электролитических процессах [6]. Факт увеличения количества органических примесей при обработке хлором после адсорбции можно объяснить хлорированием некоторых компонентов органических примесей.

Исходя из полученных данных можно заключить, что обработку сточных вод целесообразно осуществлять предварительной фильтрацией через песчаные фильтры с последующими стадиями кислотной обработки и адсорбционной очистки. При этом органические примеси из про-

мышленных водных стоков удаляются практически полностью, что позволит их использовать в процессе электролитического получения едкого натра.

### Экспериментальная часть

*Кислотная очистка водных стоков.* К 1000 г производственных водных стоков после фильтрации от полимерных частиц через стеклянный фильтр 100 мкм добавляли 1 М раствор HCl («ч.») до нейтрализации, затем 0,1 М раствором доводили pH до требуемой величины, помещали в колбу, снабженную мешалкой, термометром и трубкой для удаления газообразных продуктов, присоединенной к сосуду Дьюара. Температуру реакции поддерживали при помощи термостата. В течение процесса pH контролировали при помощи pH-метра pH-343. Состав органических примесей в водных стоках определяли ГЖХ на приборе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза 12% ПЭГ 20М—стеариновая кислота в соотношении 5:1 на хромосорбе W. Газ-носитель—гелий, скорость 30 мл/мин, размеры стальных колонок 2000×3 мм, температура колонок 70—160°, линейное программирование 8°/мин.

Общее количество органических примесей определяли экстракцией водной фазы эфиром [1], а также на приборе, включающем печь сжигания (температура 800°), заполненную окисью меди. Гидрогенизацию образующейся двуокиси углерода до метана осуществляли при 350° в реакторе, заполненном никелем. Количество метана определяли хроматографически на приборе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором.

Эксперимент по кислотной обработке раствора, содержащего 16% NaCl «ч.» и 0,1 мг/л 2-бутен-1,4-диола, проведен аналогично.

*Очистка водных стоков хлором.* В цилиндрический реактор, оборудованный мешалкой, трубкой для барботажа хлора, термометром и обратным холодильником, помещали 200 г водных стоков и нагревали на водяной бане. При достижении температуры 90° в реактор барботировали хлор (ГОСТ 6718—68) при интенсивном перемешивании до достижения pH 1. Затем подачу хлора прекращали, процесс проводили при умеренном перемешивании 6 ч. При взятии проб растворенный хлор удаляли продувкой азотом. Водную фазу анализировали на содержание органических примесей, хлоратов и гипохлоритов [7].

*Адсорбция органических примесей из водных стоков активированным углем.* К 100,0 г водных стоков до или после кислотной очистки добавляли 5,0 г активированного угля марки АГ-Н и встряхивали 6 ч до достижения равновесной концентрации. Органические примеси определяли описанным методом.

*Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1.* В колбу с рубашкой, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой для прикапывания 3,4-ДХБ-1, трубкой (для барботажа острого пара), помещали 0,22 моля 2 % или 1 моль 20—45 % раствора NaOH, содержащего 0,015 % сульфита натрия («ч.») и 0,1 вес. % по 3,4-ДХБ-1 катализатора. Температуру реакции поддерживали, подавая в рубашку нагретую воду из термостата или

барботажем острого пара. 0,2 моля 3,4-ДХБ-1 подавали в течение 1 ч. Продукты реакции поступали в ректификационную колонку, где происходила частичная ректификация хлоропрена и 3,4-ДХБ-1. Обратный 3,4-ДХБ-1 накапливался в кубе и возвращался в реакционную колбу, а хлоропрен после ректификации поступал в конденсатор и собирался в приемник.

В случае проведения реакции при 50° 0,22 моля 45% раствора NaOH, содержащего 0,015 вес. % Na<sub>2</sub>S, 0,2 моля 3,4-ДХБ-1 и 0,1 вес. % по 3,4-ДХБ-1 катализатора интенсивно перемешивали. Через 1 ч перемешивание прекращали, реакционную смесь охлаждали, а органическую часть отделяли.

Полученный хлоропрен декапировали от водного слоя, взвешивали и по ГЖХ определяли конверсию 3,4-ДХБ-1, выход хлоропрена и содержание в нем примесей.

Водную фазу фильтровали через стеклянный фильтр для отделения полимерных веществ, катализатора и осадка NaCl, и в ней определяли количество растворенных органических примесей. Пересчет данных относительно 20% раствора едкого натра производили по формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3}$$

где  $K$  -- коэффициент пересчета,  $m_1$  -- количество взятого раствора NaOH, г;  $m_2$  -- количество 20% раствора NaOH, эквимольно к  $m_1$ , г;  $m_3$  -- количество NaOH в растворе, г.

### 3,4-ԴԻԲԼՈՐ-1-ՐՈՒՏԵՆԻ ԴԵՊԻ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆ ԶՐԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ԴԵՀԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿՈՂՄՆԱԿԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԱՆԽՈՒՄԸ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍՏՐԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հաստատված է 3,4-դիբլոր-1-բուտենի ջրահիմնային դեհիդրոքլորացմամբ քլորոպրենի ստացման ժամանակ կողմնակի արգասիքների առաջացման գործում կծու նատրոնի կոնցենտրացիայի մեծացման և միջֆազային կատալիզատորների կիրառման շահավետությունը: Ցույց է տրված լուծված օրգանական խառնուրդներից արտադրական հոսքաչրերի մաքրման հնարավորությունը:

### THE AVOIDENCE OF BY-PRODUCT FORMATION IN THE AQUEOUS-ALKALINE DEHYDROCHLORINATION OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE INTO CHLOROPRENE

G. S. GRIGORIAN, E. M. ASSATRIAN, A. Ts. MALKHASSIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

An increase in the sodium hydroxide concentration and the use of a phase-transfer catalyst have been found to be highly effective for the avoidance of by-product formation in the dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene into chloroprene. The possibility of aqueous effluent treatment to remove soluble organic impurities has been discussed.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Григорян, Э. М. Асатрян, С. К. Аколян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 37, 441 (1984).
2. Г. А. Чухаджян, Н. Т. Бабалян, Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена, Инструкция, ИПО «Найрит», Ереван, 1980, стр. 173, 176, 177.
3. Краткая химическая энциклопедия, т. 2. «Советская энциклопедия», м., 1963, стр. 871.
4. Очистка производственных сточных вод, под ред. Ю. И. Турского и И. В. Филиппова, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 190.
5. См. [2], стр. 172.
6. Справочник по электрохимии, под ред. А. М. Сухотина, Изд. «Химия», Л., 1981, стр. 351.
7. У. Дж. Уильямс, Определение виолопов, Изд. «Химия», М., 1982, стр. 281, 372.

Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 453—457 (1984 г.)

УДК 547+547.732

### ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

#### XVII. СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ 5-ОКСО-1,4,4а,5,7,8,13в,13с-ОКТАГИДРО-13Н-БЕНЗ(g)ИНДОЛО(2,3-а)ИНДОЛИЗИНЫ

С. А. ПОГОСЯН, А. С. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и Э. В. КАЗАРЯН

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

Поступило 26 VII 1983

Циклизацией амидов Ia-c получены производные дигидро-β-карболинов IIa-c, которые восстановлены в соответствующие тетрагидро-β-карболины IIIa-c. Из последних получены стереоизомерные бенз(g)индоло(2,3-а)индолизины, отличающиеся конфигурацией атомов водорода в положениях 4а, 13с.

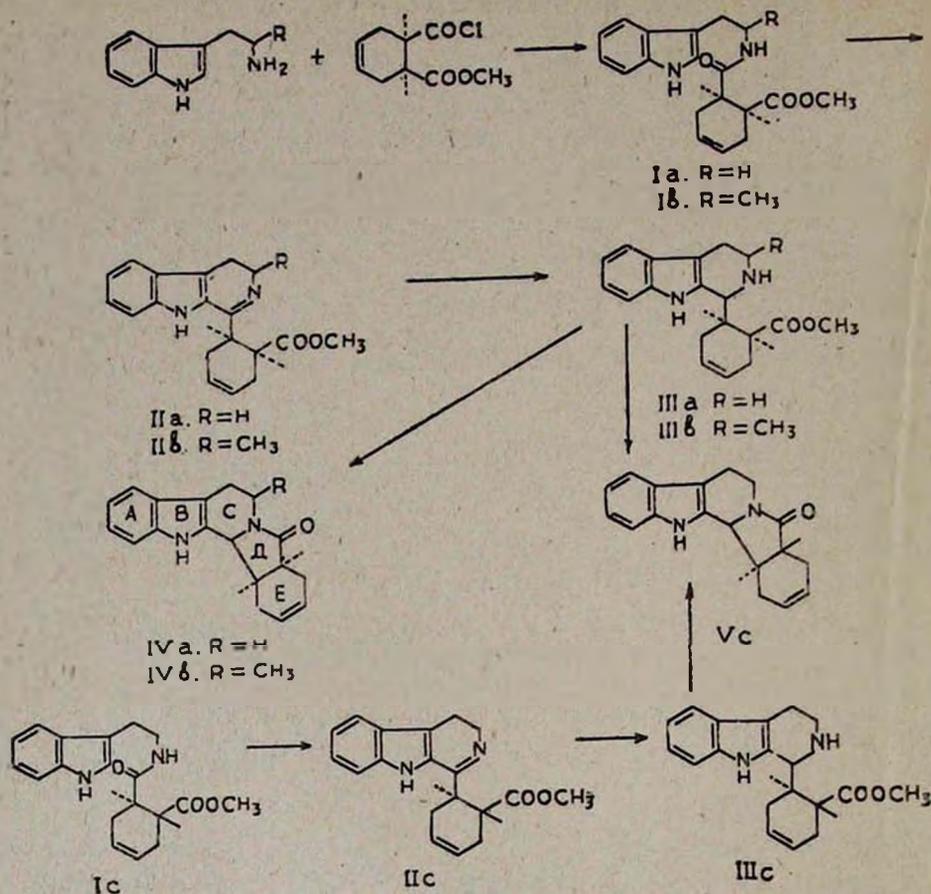
Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Ранее нами сообщалось [1—3] о синтезе пентациклических оснований 13Н-бенз(g)индоло(2,3-а)индолизидинового строения, имеющих *цис*- и *транс*-конфигурации колец D и E. Было интересно получить также пентациклические основания на основе промежуточных тетрагидро-β-карболинов, содержащие сложноэфирную группу и представляющие значительный интерес с точки зрения разнообразия их фармакологических свойств [4—7].

Настоящая работа посвящена синтезу дигидро-β-карболинов, содержащих сложноэфирную группу, и их превращению в пентациклические лактамы.

Конденсацией триптаминов с хлорангидридом монометилового эфира 4-циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты получены амиды Ia,в. Триптамид Ic *транс*-строения нами получен ранее [8].

Триптамиды Ia,б,с в условиях реакции Бишлера-Напиральского превращены в β-дигидрокарболины IIa-с. Восстановлением гидрохлоридов последних боргидридом натрия получены тетрагидро-β-карболины IIIa-с.



Установлено, что при перемешивании гидрохлоридов IIIa, b избытком карбоната калия в абс. метаноле происходит циклизация без эпитимеризации сложноэфирной группы и образуются лактамы IVa, b с *цис*-сочленением колец D и E. Полученные лактамы не дают депрессии с раее полученными [1—3], их ИК и ПМР спектры идентичны. С другой стороны, перемешивание гидрохлорида β-карболина IIIa с 0,4% метанольным раствором карбоната калия приводит исключительно к лактаму Vc с *транс*-сочленением колец D и E, который не дает депрессии с лактамом, полученным ранее [3]. Этот же лактам нами получен из IIIc, имеющего *транс*-конфигурацию водородных атомов в циклогексановом кольце, циклизация которого происходит также без эпитимеризации сложноэфирной группы.

Соединения IIb, IIIb изучены при экспериментальной стафилококковой инфекции белых мышей, вызванной штаммами Smith и 4—0. Соединения в дозе 1000 мг/кг при введении внутрь на 20—40% повышают выживаемость зараженных животных по сравнению с контрольными (нелечеными).

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-20 с призмами NaCl, спектры ПМР—на приборе «Warian T-60» с CDCl<sub>3</sub>

(внутренний стандарт ТМС). ТСХ проводили на пластинке «Silufol UV-254», хлороформ—ацетон (9:1, система А) и на  $Al_2O_3$  (II ст.), хлороформ—ацетон (9.5:0.5, система В). Проявитель—пары йода.

*N*-[ $\beta$ -(3-Индолил)этил]амиды метилового эфира  $\Delta^4$ -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты (Ia,b). К смеси 0,01 моля триптамина и 6 мл пиридина в 200 мл сухого бензола прибавляют по каплям 0,01 моля хлорангидрида монометилового эфира  $\Delta^4$ -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты. Смесь кипятят 2 ч. По охлаждении добавляют 100 мл воды и перемешивают до полного растворения осадка. Бензольный слой обрабатывают 5% соляной кислотой, водой, 5% раствором едкого натра, водой и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток растворяют в этилацетате и пропускают через колонку с окисью алюминия. Отгоняют этилацетат, остаток перекристаллизовывают из абс. метанола (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1230 (СОС сл. эф.), 1610 (C=C аром.), 1650 (C=C), 1690 (C=O амид.), 1750 (C=O сл. эф.), 3450 (NH). ПМР спектр Ia,  $\delta$ , м. д.: 2,25, 2,80м (4H,  $CH_2CH_2$ ), 3,60с (3H,  $OCH_3$ ), 5,63с (2H. олеф. H), 6,85—7,4м (5H, ArH), 8,40—8,60с (1H, NH).

Соединения I—III

Таблица

Соединение	Выход, %	$R_f$ (система)	Т. пл., °C (т. пл. гид- рохлорида, °C)	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Ia	80	0,75 (A)	136—138	70,02	7,01	8,18	—	69,91	6,79	8,58	—
Ib	61	0,7 (A)	—	71,05	7,82	7,87	—	70,56	7,10	8,22	—
IIa	75	0,76 (B)	98—101 (138—140)	74,01	7,00	9,17 9,03*	10,01	74,00	6,53	9,08 8,72	10,28
IIb	75	0,78 (B)	150—152 (145—147)	75,02	7,02	8,48 7,46*	10,00	74,50	6,87	8,68 7,80	9,87
IIc	62	0,82 (B)	175—178 (265—267)	73,82	7,02	8,96 8,76*	10,26	74,00	6,59	9,08 8,12	10,28
IIIa	86	0,78 (B)	198—200 (218—220)	73,62	6,89	8,65 8,26*	10,30	73,52	7,14	9,02 8,07	10,22
IIIb	75	0,8 (B)	196—200 (162—165)	74,40	7,60	8,83 7,26*	9,25	74,04	7,45	8,63 7,76	9,82
IIIc	87	0,8 (B)	189—192 (272—273)	73,94	7,06	9,18 8,45*	9,98	73,52	7,14	9,02 8,07	10,22

\* Приведены данные гидрохлоридов.

*I*-[*цис-транс*-(2-Карбметокси- $\Delta^4$ -циклогексенил-1)]-3,4 дигидро- $\beta$ -карболины (IIa,b,c). К смеси 0,01 моля Ia—с в 100 мл абс. бензола прибавляют 8,0 г хлорокиси фосфора и кипятят 2 ч. После отгонки растворителя остаток разлагают раствором карбоната натрия до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Эфирный слой трижды обрабаты-

вают 15% раствором соляной кислоты. Водный слой нейтрализуют карбонатом натрия и экстрагируют эфиром. После отгонки растворителя вещество перекристаллизовывают из абс. эфира (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610 (C=C аром.), 1650 (C=C), 1680 (C=N), 1730 (C=O сл. эф.). 3370 (NH).

1-[цис(транс)-(2-Карбметокси- $\Delta^4$ -циклогексенил-1)]1,2,3,4-тетрагидро- $\beta$ -карболины (IIIa,b,c). К раствору 0,01 моля гидрохлорида IIIa-c в 100 мл абс. метанола при охлаждении порциями добавляют 0,1 моля боргидрида натрия. Смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Избыток боргидрида натрия нейтрализуют ледяной уксусной кислотой, экстрагируют эфиром и эфирный слой трижды обрабатывают 15% раствором соляной кислоты. Водный слой нейтрализуют карбонатом натрия до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Высушенный над сернистым натрием раствор пропускают через колонку с окисью алюминия. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают из абс. эфира (табл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610 (C=C аром.), 1650 (C=C), 1745 (C=O сл. эф.), 3350—3450 (NH инд., NH амин.). ПМР спектра IIIa,  $\delta$ , м. д.: 3,60с (3H, OCH<sub>3</sub>), 5,67с (2H, олеф. H), 6,9—7,9м (4H, ArH), 8,2—8,4с (NH).

4a, 13с-цис-5-Оксо-1,4,4a,5,7,8,13в,13с-октагидро-13H-бенз(g)индоло(2,3-а)-индолизины (IVa). Смесь 0,35 г (0,001 моля) IIIa, 0,28 г (0,002 моля) углекислого калия и 22 мл абс. метанола перемешивают при комнатной температуре 1,5 ч, смесь затем растворяют в эфире, промывают 10% раствором соляной кислоты, 50% раствором хлористого натрия и высушивают над сернистым магнем. После отгонки растворителя остаток разделяют методом препаративной тонкослойной хроматографии (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II ст., хлороформ-ацетон, 9:1) и перекристаллизовывают из спирта. Выход 0,15 г (51%), R<sub>f</sub> 0,8, т. пл. 241—242°, не дает депрессии с ранее синтезированным [1]. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680 (C=O), 1650 (C=C), 3370 (NH). ПМР спектр IVa,  $\delta$ , м. д.: 4,70, 5,178 (2H, H-3a, H-13в), 5,67с (2H, олеф. H), 6,9—7,9м (4H, ArH), 8,2—8,4с (NH).

4a,13с-цис-5-Оксо-7-метил-1,4,4a,5,7,8,13в,13с-октагидро-13Hбенз(g)-индоло(2,3-а)-индолизин (IVb). Аналогично из 0,72 г (0,002 моля) IIIb, 0,55 г (0,004 моля) безводного углекислого калия и 22 мл метанола получен IVb. Выход 0,5 г (49%), R<sub>f</sub> 0,64, т. пл. 224—226° (спирт), не дает депрессии с ранее описанным в [1].

4a,13с-транс-5-Оксо-1,4,4a,5,7,8,13в,13с-октагидро-13H-бенз(g)индоло(2,3-а)-индолизин (Vc). а) Аналогично из 0,35 г (0,001 моля) IIIc, 0,28 г (0,002 моля) безводного углекислого калия и 15 мл абс. метилового спирта получен Vc, выделенный из смеси перекристаллизацией из спирта. Выход 0,16 г (58%), т. пл. 228—229° [3], R<sub>f</sub> 0,55.

б) Смесь 0,7 г (0,002 моля) IIIa, 0,08 г углекислого калия и 20 мл абс. метанола перемешивают 4 ч при комнатной температуре. Смесь растворяют в эфире, промывают 10% раствором соляной кислоты, раствором хлористого натрия, водой и высушивают над сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток разделяют колоночной хроматографией над силикагелем (50 г). При элюировании хлороформом выход Vc 0,43 г (73%), т. пл. 227—228°.

XVII. ՍՏԵՐԵՈԻՉՈՄԵՐ 5-ՕՔՍՈ-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-ՕԿՏԱԿՆԻԻՐՈ-13H-ԲԵՆԶ(g)  
ԻՆՎՈԼԱ(2,3-a)ԻՆՎՈԼԻԶԻՆՆԵՐ

Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՉԱՆՅԱՆ, Լ. Է. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Պենտացիկլիկ բենզ(g) ինդոլաինդոլիզինների անալոգներ ստանալու նպատակով համապատասխան տրիպտամինների և  $\Delta^4$ -ցիկլոհեքսեն-ցիս-1,2-դիկարբոնաթթվի մոնոմեթիլ էսթերի ջրում հիդրիզինների կոնդենսացումով սինթեզված են միջանկյալ  $\beta$ -կարբոլիններ:

$\beta$ -կարբոլինների ցիկլացումից մեթանոլում կալիումի կարբոնատով ստացված են ստերեոիզոմեր բենզ(g)ինդոլա(2,3-a)ինդոլիզիններ:

## INDOLE DERIVATIVES

XVII. STEREOISOMERIC 5-OXO-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-OCTAHYDRO-13H-BENZ(g)INDOLO(2,3-a)INDOLIZINES

S. A. POGOSSIAN, A. S. MELIK-OGANJANIAN and E. V. KAZARIAN

Intermediate  $\beta$ -carbolines have been synthesized by the condensation of the corresponding tryptamines and the acid chlorides or  $\Delta^4$ -cyclohexene-*cis*-1,2-dicarboxylic monomethyl esters for the preparation of pentacyclic benz(g)indolo(2,3-a)indolizines analogs. Stereoisomeric benz(g)indolo(2,3-a)indolizines have been obtained by the cyclization of  $\beta$ -carbolines with potassium carbonate in methanol.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, А. Б. Исрелян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 597 (1974).
2. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Д. З. Партев, Э. В. Власенко, Арм. хим. ж., 31, 260 (1978).
3. С. А. Погосян, Л. Л. Оганесян, Д. З. Партев, Арм. хим. ж., 35, 174 (1982).
4. Фр. пат. № 2. 092. 124 (1972).
5. Англ. пат. № 1. 069. 717 (1968).
6. Яп. пат. № 4, 730. 719 (1973).
7. J. J. De Graw, J. Med. Chem., 10, 127 (1967).
8. С. А. Погосян, Л. Л. Оганесян, К. А. Чаушян, Арм. хим. ж., 32, 130 (1979).
9. T. Kametani, T. Suzuki, K. Unno, Tetrah., 37, 3819 (1981).

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54.547/547.57+547.582

СИНТЕЗ ДИВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ  
3-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

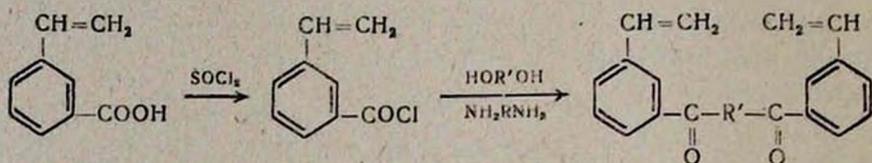
Д. Н. ОГАНЕСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

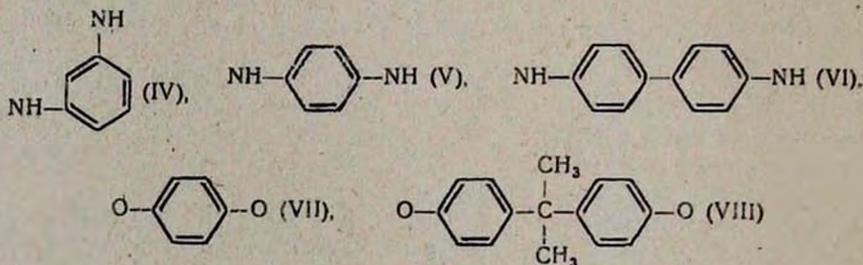
Поступило 30 V 1983

Эфиры и амиды ненасыщенных кислот с двумя двойными связями в молекуле используют в качестве сшивающих агентов при получении трехмерных полимеров и сополимеров с целью улучшения их некоторых свойств. Для этих целей наиболее подробно изучены метакриловые эфиры многоатомных спиртов, в частности, гликольдиметакрилат, метакриловые и акриловые эфиры одноатомных ненасыщенных спиртов, а также ангидриды кислот акрилового ряда [1]. На основе ароматических ненасыщенных кислот в литературе описаны бис-эфиры и бис-амиды 4-винилбензойной кислоты [2,3].

В настоящей работе осуществлен синтез некоторых ароматических дивинильных соединений по схеме:



где  $R' = \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (I),  $\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}$  (II),  $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$  (III),



3-Винилбензойная кислота получена из 3-бромстирола по реакции Гриньяра действием твердой углекислоты [4]. Полученная кислота превращена с помощью хлористого тионила в хлорангидрид [5], взаимодействием последнего с диолами и диаминами синтезированы бис-эфиры и бис-амиды 3-винилбензойной кислоты.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК спектров, а индивидуальность—методом ТСХ.

Как и следовало ожидать, полученные мономеры образуют нерастворимые и неплавкие полимеры даже в разбавленных растворах. Так,

при полимеризации *N,N'*-этилен-бис-амида 3-винилбензойной кислоты в растворе в ДМФА в присутствии 0,5 мол. % динитрила *азо-бис-изомасляной* кислоты (от мономера) желатинизация наступает приблизительно через 15 *мин.* при конверсии 17%, а при сополимеризации указанного мономера со стиролом в молярных соотношениях 2 : 98 и 5 : 95 при 80° в присутствии 0,5 мол. % упомянутого азоинициатора образование трехмерного сополимера происходит через 25 и 15 *мин.* при конверсиях 13 и 20%, соответственно. Следовательно, полученные соединения являются эффективными сшивающими агентами и могут быть использованы для получения полимеров и сополимеров трехмерной структуры.

### Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на микронагревательном приборе «Бозиус». ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в брикетах. ТСХ осуществлена на пластинках силуфол UV-254, проявитель—пары йода, подвижная фаза для бис-эфиров метиловый спирт-ацетон (20 : 10), а для бис-амидов—бутиловый спирт-этиловый спирт-ацетон-уксусная кислота (10 : 7 : 2 : 1).

*Исходные вещества.* Хлорангидрид 3-винилбензойной кислоты получен по методике [5]. Этилен-, тетраметилеи- и гексаметилендиаминны очищены перегонкой в токе азота на колонке высотой 25 см с набивкой из стеклянных спиралей [6]. *m*- и *p*-Фенилендиаминны и бензидин очищены по описанным методикам [7]. 2,2-бис(*n*-Оксифенил)пропан и гидрохинон очищены перекристаллизацией по [8].

*N,N'*-Этилен-бис-амид-3-винилбензойной кислоты. В колбу с обратным холодильником помещают смесь растворов 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 3-винилбензойной кислоты в 100 мл сухого эфира, 0,9 г (0,015 моля) этилсидиамина, 6 мл триэтиламина в 100 мл сухого эфира и оставляют на ночь. Выпавший осадок фильтруют, тщательно промывают водой, продукт помещают в стакан с водой (100 мл) и энергично перемешивают, снова фильтруют и промывают водой. Получают 4,7 г этилен-бис-амида 3-винилбензойной кислоты с т. пл. 174—175°.

Аналогично получены остальные бис-амиды 3-винилбензойной кислоты.

*бис-Эфир гидрохинона и 3-винилбензойной кислоты.* К смеси 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 3-винилбензойной кислоты в 100 мл сухого эфира прибавляют 3,2 г (0,015 моля) гидрохинона и 6 мл триэтиламина в 100 мл сухого эфира и оставляют на ночь. Смесь фильтруют, осадок на фильтре промывают эфиром, эфирный раствор обрабатывают разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушат сульфатом магния. После удаления растворителя получают 4,03 г бис-эфира гидрохинона и 3-винилбензойной кислоты с т. пл. 72—73°.

Аналогично получен бис-эфир 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 3-винилбензойной кислоты. Выходы и некоторые свойства полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Выходы и некоторые свойства дивинильных соединений на основе 3-винилбензойной кислоты

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Вычислено, %			Найдено, %			R <sub>F</sub>	ИКС, см <sup>-1</sup>
			С	Н	N	С	Н	N		
I	87	174—175	74,97	6,25	8,74	74,92	6,00	8,11	0,64	CON < 1625, NH 3310, CH = 3050
II	97	167—168	75,87	6,99	8,04	75,60	7,16	7,78	0,58	CON < 1625, NH 3315, CH = 3050
III	96	138—139	76,56	7,49	7,44	76,42	7,24	7,64	0,56	CON < 1625, NH 3280, CH = 3050
IV	97	233—234	78,24	5,47	7,77	77,96	5,14	7,32	0,54	CON < 1640, NH 3310, CH = 3050
V	87	248—249	78,24	5,47	7,77	77,93	5,26	7,33	0,62	CON < 1645, NH 3315, CH = 3050
VI	86	265—266	81,05	5,44	6,29	80,93	5,26	6,02	0,62	CON < 1650, NH 3330, CH = 3060
VII	87	72—73	77,82	4,89	—	77,60	4,93	—	0,56	COO 1720
VIII	86	89—90	81,12	5,77	—	80,94	5,98	—	0,54	COO 1730

1. О. Марек, М. Томка, Акриловые полимеры, Изд. «Химия», М.—Л., 1966, стр. 90.
2. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, ЖПХ, 40, 1547 (1969).
3. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкобян, С. Г. Мицоян, Арм. хим. ж., 22, 330 (1969).
4. W. F. Dale, L. Starr, Ch. W. Strobel, J. Org. Chem., 26, 2225 (1961).
5. Т. Г. Карапетян, Канд. дис, Ереван, 1977.
6. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 81, 101, 107.
7. Препаративная органическая химия, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 748.
8. Мономеры для поликонденсации, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 632.

Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 461—463 (1984 г.)

УДК 547.435+547.582.2

## СИНТЕЗ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ 3-МЕТИЛ-4-N-ДИЭТИЛАМИНО-2-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ *n*-ИЗОБУТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

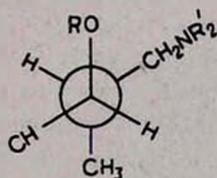
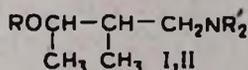
С. А. МИНАСЯН, В. М. НАЗАРЯН, А. Ф. БАДЮЕВА, Р. А. АЛЕКСАНЯН  
и Э. А. МАРКАРЯН

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

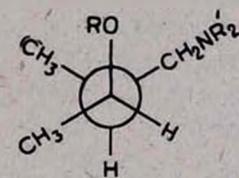
Поступило 6 VII 1983

Ранее нами сообщалось о синтезе 3-метил-4-*N*-диэтиламино-2-бутанола (I), разделении и установлении конформаций его диастереомеров Ia и Ib [1, 2].

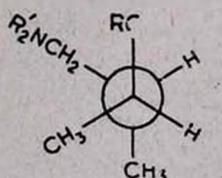
Поскольку биологическая активность стереоизомеров часто различна, нами осуществлен синтез гидрохлоридов как диастереомерной смеси 3-метил-4-*N*-диэтиламино-2-бутилового эфира *n*-изобутоксисбензойной кислоты (II), так и отдельных изомеров IIa и IIб с целью изучения их действия на коронарное кровообращение.



трео-форма Ia, IIa



эритро-форма Ib, IIb



I, Ia, Ib R=H, R'<sub>2</sub>=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; II, IIa, IIb R=1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(=O), R'<sub>2</sub>=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Для IIa и IIб возможно также существование других поворотных форм [2].

Аминоэфиры II, IIa, IIб получены ранее описанным способом [3, 4]— взаимодействием хлорангидрида *n*-изобутоксисбензойной кислоты как с 3-метил-4-*N*-диэтиламино-2-бутанолом (I), так и с его диастереомерами Ia и Ib.

Полученные аминоэфиры охарактеризованы данными ИК, ПМР и масс-спектрометрии, а также хроматографированием на тонком слое и температурами плавления их солей. По данным ТСХ, отдельные диастереомеры IIa и IIб выявляют по одному пятну с близкими значениями  $R_f$ . Аминоэфир II (из неразделенного аминоспирта I) дает одно продолговатое пятно, границы которого соответствуют  $R_f$  диастереомерных аминоэфиров IIa и IIб.

Выявленных различий в ИК и ПМР спектрах аминоспиртов Ia и Ib у аминоэфиров IIa и IIб не наблюдается, т. к. они в основном обусловлены наличием гидроксильных групп [2]. В масс-спектрах IIa и IIб максимальными являются пики молекулярных ионов с небольшими различиями в интенсивности пиков отдельных фрагментов.

Фармакологические исследования полученных гидрохлоридов, проведенные по методу [5, 6], показали, что гидрохлорид II обладает двухфазным действием. В дозе 1,5 мг/кг он сначала кратковременно (10 мин) уменьшает на  $35 \pm 2,8\%$ , а затем по истечении этого срока длительно (55—60 мин) увеличивает объемную скорость коронарного кровотока на  $45 \pm 3,4\%$ .

эритро-Изомер IIб в аналогичных условиях опыта в дозе 1,5 мг/кг сразу же после введения увеличивает объемную скорость коронарного кровотока на  $82 \pm 9,4\%$  в течение 3 и более часов.

трео-Изомер IIa в той же дозе уменьшает объемную скорость коронарного кровотока на  $30 \pm 3,2\%$  в течение 2 и более часов.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, масс-спектры—на приборе MX-1303, ПМР спектры—на радиоспектрометре T-60 фирмы «Varian». Для препаративного хроматографического разделения 3-метил-4-N-диэтиламино-2-бутанола (I) на колонке (30×1,5 см) и для ТСХ использовали окись алюминия II степени активности. Элюирование осуществляли в системе бензол—ацетон (4 : 1).

Диастереомерные 3-метил-4-N-диэтиламино-2-бутиловые эфиры *n*-изобутоксibenзойной кислоты IIa, IIб. Смесь 0,36 г (0,002 моля) хлорангидрида *n*-изобутоксibenзойной кислоты и 0,3 г (0,002 моля) Ia или Ib в 30 мл бензола кипятят 7 ч. После охлаждения смесь подкисляют соляной кислотой, бензольный слой отделяют, а водный насыщают углекислым натрием, трижды экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки объединяют и сушат сернокислым натрием. После упаривания растворителя непрореагировавший аминоспирт удаляют перегонкой в вакууме. Остаток представляет собой чистый аминоэфир (IIa или IIб).

Аналогично получают II из не разделенного на диастереомеры 3-метил-4-N-диэтиламино-2-бутанола (I).

ПМР спектр II,  $\delta$ , м.  $\delta$ : 1,05 м (18H, CCH<sub>3</sub>), 1,8 м (2H, CCHC), 2,33 м (6H, CH<sub>2</sub>N), 3,75 д (2H, OCH<sub>2</sub>C), 5,2 м (1H, OCHC), 6,82 д (2H, *m*-аром., H), 7,85 д (2H, *o*-аром. H). ИК спектр,  $\nu_{CO}$  1695 см<sup>-1</sup>: М. в. 335, масс-спектрально.

Аминоэфиры II, IIa, IIб переведены в гидрохлориды.

Данные элементного анализа, выходы и константы аминэфиров и их гидрохлоридов приведены в таблице.

Таблица

Соединение	Выход, %	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид, т. п.л., °С
			С	Н	Ν	С	Н	Ν	
II	69	0,81	71,48	9,82	4,21	71,6	9,91	4,17	90—92
IIa (трео)	36	0,78	71,42	9,77	4,12	71,6	9,91	4,17	102—104
IIб (эритро)	60	0,84	71,67	9,98	4,11	71,6	9,91	4,17	108—109

### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Маркарян, С. А. Минясян, В. М. Назарян, С. В. Восканян, Арм. хим. ж., 31, 847 (1978).
2. А. П. Енгоян, Н. Л. Лукьяненко, Л. В. Хажакян, С. А. Минясян, В. М. Назарян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 31, 828 (1978).
3. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР, 18, 75 (1954)..
4. А. Л. Мнджоян, Л. В. Гюльбудагян, Изв. АН Арм.ССР, 9, № 10, 37 (1956).
- 5 P. Morawitz, A. Zahn, Dtsch, Arch. Klin. Med., 116, 364 (1914).
6. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 1958, 39.

Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 463—465 (1984 г.)

УДК 547.71.342+547.796

### ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ ОБЛУЧЕНИЙ

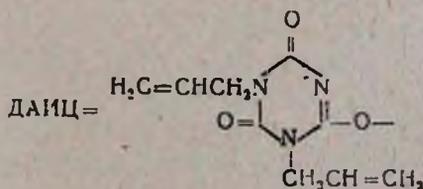
М. Л. ЕРИЦЯН, Э. П. САФАРЯН, Н. П. ЕРИЦЯН и К. А. КАРАПЕТЯН

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 15 III 1983

В отличие от процессов полимеризации отверждение реактопластов под действием УФ облучения практически не исследовано. Нами показано, что отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 малеиновым ангидридом (МА) или синтезированным нами ранее хелатным комплексом [Cu(ДАИЦ)Cl]<sub>2</sub> [1]



значительно ускоряется при УФ облучении ( $\lambda = 350-400$  нм) (рис. кр. 1-4). Надо полагать, что это связано с фотохимической активацией функциональных групп смолы и отвердителя. Интересно отметить, что при использовании в качестве отвердителя смеси МА и  $[\text{Cu}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$  с молярным соотношением, равным 1, наблюдается синергический эффект (рис., кр. 5 и 6), причем и в этом случае УФ облучение проявляет ускоряющее воздействие. В ИК спектрах смеси отвердителей наблюдается смещение частоты поглощения  $\text{C}=\text{O}$  от  $1720$  до  $1690$   $\text{cm}^{-1}$ , что, по-видимому, связано с образованием нового комплекса между компонентами бинарного отвердителя, в пользу чего говорит также изменение

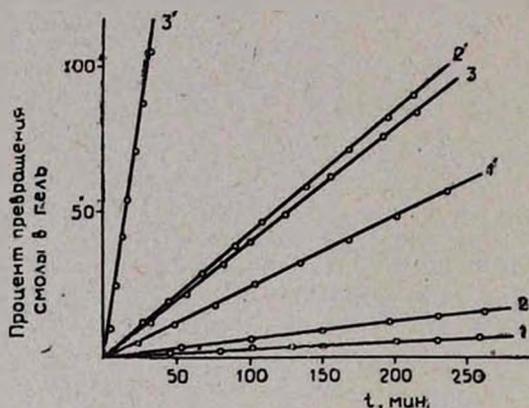


Рис.. Глубина отверждения смолы ЭД-20 по времени в присутствии отвердителей МА (1, 1'),  $[\text{Cu}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$  (2, 2') и МА  $[\text{Cu}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$  (3, 3') при  $80^\circ$ . 1', 2', 3' — отверждение проводилось под воздействием УФ облучений.

цвета от зеленого к синему при смешении отвердителей. Этим, по всей видимости, можно объяснить синергический эффект. Целесообразно отметить, что в отсутствие инициаторов свободно-радикальной полимеризации аллильные группы хелатного комплекса  $[\text{Cu}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$  под воздействием УФ лучей не подвергаются изменениям.

### Экспериментальная часть

Использован МА марки „ч. д. а.“,  $[\text{Cu}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$  синтезирован согласно [1]. УФ облучение осуществлялось кварцевой лампой типа АК-03. Отверждение эпоксидной смолы при 1:1 молярном соотношении ЭД-20 : отвердитель (МА или  $[\text{Cu}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$ , или МА с  $[\text{Cu}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$ ) 1:1 проводили в фторопластовой электрической ячейке емкостью 1 см при  $80 \pm 0,1^\circ$ . Поверхность электролитической ячейки, через которую загружали композицию и облучали УФ лучами, равнялась  $4 \text{ см}^2$ . Толщину слоя отверждаемой композиции поддерживали равной  $0,25 \text{ см}$ . Electroдами служили медные пластинки, покрытые алюминиевой фольгой толщиной 1-1,5 мм. Электролитическая ячейка изготовлялась с рубашкой, что позволяло ее термостатировать. Конструкция ячейки и

ее размеры позволяют удовлетворительно осуществлять теплоотвод в случае разогрева при фотооблучении композиции и поддерживать постоянную температуру в реакционной среде. За ходом отверждения композиции следили с помощью частотомера 43—44, пользуясь градуировочной кривой зависимости емкости от содержания сшитого продукта в смоле. Гель отделяли от несшитой смолы и отвердителя исчерпывающей экстракцией сначала диоксаном, затем диметилформамидом при 75—80° в течение 6—8 ч, затем сушили до постоянной массы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Ерицян, Э. П. Сифарян, С. Н. Авакян, Коорд. хим., 4, 1497 (1978).

*Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 465—466 (1984 г.)*

#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.314.2 : 542.952.6 + 621.315.592

### ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И МЕТАЛЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНКИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Полиацетилен является одним из наиболее перспективных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами при слабом допировании донорами или акцепторами [1]. Металлический характер проводимости проявляют пленки полиацетилена, содержащие более 0,1% допанта. После того, как Ширакава [2] опубликовал метод получения пленок полиацетилена полимеризацией ацетилена на поверхности каталитической системы Циглера, значительно расширились исследования свойств пленок в связи с появлением возможности их практического применения. В настоящее время основным методом получения пленок на подложках является полимеризация ацетилена с нанесенным слоем активного катализатора [3—4].

Нами разработан простой и технологичный метод получения полиацетиленовых пленок как свободных, так и нанесенных на подложки распылением специально полученной суспензии полиацетилена на соответствующие подложки или нанесением из жидкой фазы с последующим удалением растворителя. Синтез полиацетилена осуществлялся из очищенного ацетилена на известной каталитической системе [5]. Скорость полимеризации и выход полимера наибольший при оптимальном соотношении компонентов каталитической системы  $\text{NaBH}_4 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \sim \sim 10$ . Полиацетилен линейной структуры, преимущественно *цис*-конфигурации ( $\sim 70\%$ ), образуется при 60—80°, с повышением температуры увеличивается доля *транс*-изомера. Молекулярная масса хлорированного полимера достигает значения  $10^4$ — $10^5$ .

Удельная электропроводность  $\sigma$  исходной *цис*-конфигурации полиацетилена порядка  $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и возрастает для допированной

ее размеры позволяют удовлетворительно осуществлять теплоотвод в случае разогрева при фотооблучении композиции и поддерживать постоянную температуру в реакционной среде. За ходом отверждения композиции следили с помощью частотомера 43—44, пользуясь градуировочной кривой зависимости емкости от содержания шнитоного продукта в смоле. Гель отделяли от несшитой смолы и отвердителя исчерпывающей экстракцией сначала диоксаном, затем диметилформамидом при 75—80° в течение 6—8 ч, затем сушили до постоянной массы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Ерицян, Э. П. Сифарян, С. Н. Авакян, Коорд. хим., 4, 1497 (1978).

*Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 465—466 (1984 г.)*

#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.314.2 : 542.952.6 + 621.315.592

### ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И МЕТАЛЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНКИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Полиацетилен является одним из наиболее перспективных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами при слабом допировании донорами или акцепторами [1]. Металлический характер проводимости проявляют пленки полиацетилена, содержащие более 0,1% допанта. После того, как Ширакава [2] опубликовал метод получения пленок полиацетилена полимеризацией ацетиленна на поверхности каталитической системы Циглера, значительно расширились исследования свойств пленок в связи с появлением возможности их практического применения. В настоящее время основным методом получения пленок на подложках является полимеризация ацетиленна с нанесенным слоем активного катализатора [3—4].

Нами разработан простой и технологичный метод получения полиацетиленовых пленок как свободных, так и нанесенных на подложки распылением специально полученной суспензии полиацетиленна на соответствующие подложки или нанесением из жидкой фазы с последующим удалением растворителя. Синтез полиацетиленна осуществлялся из очищенного ацетиленна на известной каталитической системе [5]. Скорость полимеризации и выход полимера наибольший при оптимальном соотношении компонентов каталитической системы  $\text{NaBH}_4 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \sim \sim 10$ . Полиацетилен линейной структуры, преимущественно *цис*-конфигурации ( $\sim 70\%$ ), образуется при 60—80°, с повышением температуры увеличивается доля *транс*-изомера. Молекулярная масса хлорированного полимера достигает значения  $10^4$ — $10^5$ .

Удельная электропроводность  $\sigma$  исходной *цис*-конфигурации полиацетиленна порядка  $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и возрастает для допированной

йодом пленки до величины  $\varepsilon = 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . В дифракционной картине пленок полиацетилена наблюдаются 4 рефлекса. Главное отражение возникает при  $\theta = 11,7^\circ$ ,  $d_1 = 3,77 \text{ \AA}$ , которое в процессе старения пленки расщепляется на два; другие рефлексы дают соответственно межплоскостные расстояния  $d_2 = 3,12$  и  $d_3 = 9,46 \text{ \AA}$ . ИК спектры пленок, полученных в инертных условиях, идентичны спектрам полиацетилена, полученным другими методами [4],  $\nu, \text{ см}^{-1}$ : 446 (C—C—C); 740, 1118, 1249, 1329 (C—H-цис); 1292 (C—H-транс межплоскостные колебания); 3013, 3014 и 3057 (C—H-плоскостные колебания).

Полученные пленки темно-красного цвета, быстро чернеют на воздухе, при сушке приобретают серебристо-металлический оттенок. Легированием пленок полиацетилена донорами или акцепторами можно получить полупроводниковые материалы *n*- или *p*-типа, соответственно.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Calvert, Nature, 284, 213 (1980).
2. H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, Polym. J., 2, 231 (1971).
3. V. Enkelman, G. Lieser, W. Müller, G. Wegner, Angew. Makromol. Chem., 94, 105 (1981).
4. G. Wegner, Makromol. Chem., 4, 155 (1981).
5. L. B. Luttinger, J. Org. Chem., 27, № 5, 1591 (1962).

А. А. МАТИШЯН,  
В. М. КОБРЯНСКИЙ

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван

Поступило 16 IV 1984

Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 466—469 (1984 г.)

#### В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 541.139+541.132.3

### ПОВЕДЕНИЕ pH РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Л. В. ХАЖАКЯН, Л. З. БОХОСЯН и С. К. ХАЧАТУРЯН

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

Поступило 24 IV 1983

Изучению изменения физико-химических констант, в том числе и pH, а также структуры водородных связей под действием магнитного поля (МП) посвящены работы [1—6]. Авторами [7] высказано предположение о влиянии МП на межмолекулярные взаимодействия некоторых биологически активных кетонов с фенолом.

В настоящей работе приведены данные изучения влияния вращающегося магнитного поля (ВМП) на pH водных растворов некоторых электролитов.

## Экспериментальная часть

Собраны две установки, позволяющие фиксировать изменения рН непосредственно в ВМП. Магниты присоединялись к оси, скорость вращения которой регулировалась в интервале 150—400 об/мин (1 установка) и 1600—4000 об/мин (2 установка), а напряженность МП соответственно равнялась 400 и 600 Э. В качестве измерительной ячейки (рис. 1, в) для кислых растворов использовали открытый стакан из фторопласта, а для растворов с  $\text{pH} > 7$ —закрытый стеклянный, с отверстиями для двух электродов и для ввода азота (для предотвращения влияния  $\text{CO}_2$ ). рН-граммы фиксировались непрерывно записывающим устройством марки К-201 фирмы «Цейсс». В работе изучено влияние ВМП на рН электролитов  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и буферных растворов с рН 4,00; 6,88; 9,22 (при 20°).

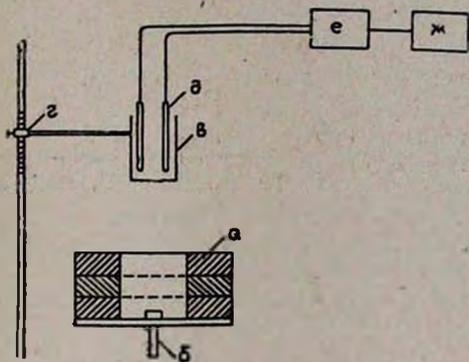


Рис. 1. Установка для определения рН в ВМП.

Показано, что под действием ВМП рН раствора растет, достигая максимального значения. Для примера на рис. 2 представлена зависимость рН омагничиваемого раствора уксусной кислоты от времени, с момента запуска записывающего устройства. Омагничивание проводилось через 16' (точка б). По прекращении воздействия ВМП через 24—48 ч рН принимало первоначальное значение. При удалении магнита до получения максимального значения рН некоторое время наблюдался рост его величины.

Следует отметить плохую воспроизводимость опытных данных, наблюдаемую многими исследователями, в частности [8, 9]. В некоторых работах [10, 11] отмечалось также исчезновение эффектов под действием МП в отдельные периоды (сезоны). Отчасти это можно связать с трудностями создания однородного МП.

Установлено, что рН буферных и концентрированных ( $>0,001 \text{ N}$ ) растворов не реагируют на ВМП. рН разбавленных ( $\leq 0,001 \text{ N}$ ) кислых и щелочных растворов стремится к  $\approx 7$  ед. (табл.). Это особенно заметно у кислот, у которых под действием ВМП рН меняется от 4,5—5 до 6—7,5.

Изучено влияние стеклянных электродов на рН в ВМП. Апробированы отечественные электроды марки ЭСЛ-63—07, ЭСЛ-43—07 и венгерские «Раделкис» ОР-711—1/А, ОР-71112. Замечено, что марка элек-

тродов не влияет на отклонение pH в ВМП, но новые электроды влияют на pH при омагничивании растворов интенсивнее и стабильнее электродов, бывших в употреблении более 6 месяцев.

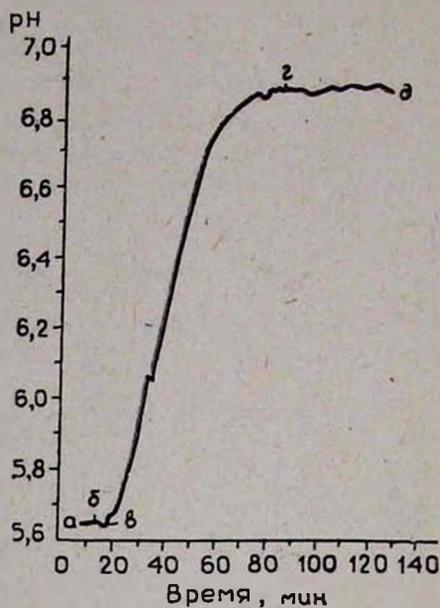


Рис. 2. pH-грамма 0,00018 N уксусной кислоты.

Таблица

Вещество	Концентрация, моль/л	Кол-во измерений	Максимальное отклонение pH в ВМП, ед.	Кол-во отклонений pH меньше, чем на 0,1 ед.
Трижды перегнанная вода (152,0 мк-см. м <sup>-1</sup> )		20	0,51	5
HCl	0,001	2	0,15	1
	0,0001	16	0,80	9
	0,0005	3	1,10	—
CH <sub>3</sub> COOH	0,001	2	1,20	1
	0,0018	5	1,25	1
	0,0002	2	0,20	1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001	1	1,25	1
NaHCO <sub>3</sub>	0,001	18	0,65	1
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,01	2	—	2
	0,001	5	0,80	1
	0,0001	16	0,80	7
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	1	0,45	—
	0,001	1	0,35	—
KSCN	0,001	3	0,75	1
	0,0001	8	1,20	1
KCl	0,001	6	0,50	—
	0,0001	4	1,10	—
NH <sub>4</sub> Cl	0,001	6	0,20	—
	0,0002	2	0,30	—
	0,0001	3	0,45	—

Исследовано также влияние на рН напряженности и скорости вращения МП. Проведено 20 измерений с 0,0001 N растворами HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KCl с разными напряженностями МП. В случае сильного МП замечено незначительное изменение рН на 5—10%. Отклонение значения рН до 1,25 единиц наблюдалось при большой скорости вращения МП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Joshi, P. V. Kamat, J. Ind. Chem. Soc., 43. 620 (1966).
2. Н. М. Ярмохина, Докт. дисс., ВИНТИ, 1976 г., стр. 3402.
3. М. Т. Дадуняшвили, В. П. Прундзе, Е. И. Кашибия, Материалы конф. молодых специалистов Гр. ССР, Ин-т неорг. и электрохимии. 1976, стр. 33.
4. S. I. Todorov, M. S. Markov, M. R. Racheva, God Softi. Univ. Biol. Fak. 189, 64 (1969—70) (pub. 1972).
5. В. И. Мищенко, Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 17.
6. В. И. Классен, Омагничивание водных систем, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 12.
7. Л. В. Хажакян, С. К. Хачатурян, Арм. хим. ж., 35, 802 (1982).
8. В. И. Классен, Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 11.
9. К. С. Тринчер, А. Г. Дудолодов, Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 31.
10. Ф. И. Кукуз, М. Ф. Скалозубов, Г. К. Чернов, в сб. «Акустическая и магнитная обработка веществ», Новочеркасск, Изд. Новочеркасского политехн. ин-та, 1966, стр. 29.
11. П. В. Денисов, С. Л. Репринцева, в сб. «Некоторые вопросы химии и методика ее преподавания», Краснодар, Изд. Краснодарского пед. ин-та, 1969, стр. 68.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 469—470 (1984 г.)*

#### РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 678.029.5 : 675

### ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОЖИ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МОНОМЕРОВ

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро Министерства легкой промышленности Армянской ССР, Ереван

С целью придания коже некоторых специфических свойств виниловых и диеновых полимеров нами впервые была осуществлена прививка к коже с использованием бинарной смеси винилацетата (ВА) и хлоропрена (ХП).

Исходным материалом служила полуфабрикатная кожа после хромового дубления. Чтобы проводить прививку при низкой (20—25°) температуре, в окислительно-восстановительную систему добавляли ронгалит (0,05% от веса водной эмульсии).

Определение элементарного состава продуктов привитой сополимеризации и непривитых сополимеров, образовавшихся в процессе реак-

ции непосредственно в кожевенном материале, указывает на присутствие в макромолекулах звеньев обоих мономеров. Все непривитые сополимеры ВА с ХП, удаленные из кожи экстракцией, при содержании в них менее 15 мол. % хлоросодержащих мономеров растворяются в ацетоне, этиловом и метиловом спиртах, в то время как ПХП не растворим в указанных растворителях.

Эти данные позволяют сделать вывод о том что в принятых условиях реакции привитые цепи представляют собой сополимеры, а не смесь гомополимеров.

Показано, что эффективность прививки зависит от состава исходной смеси мономеров и увеличивается с увеличением содержания хлорпрена в смеси мономеров и продолжительности реакции.

Проведенное исследование показало практическую возможность осуществления привитой сополимеризации кожи из бинарной смеси хлорсодержащего дисенового и винилового мономеров, что открывает новые возможности в области модификации кожи.

Табл. 2, библиографические ссылки 4:

Поступило 23 XI 1983

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 1412—84 Деп.

от 14 марта 1984 г.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 470—471 (1984 г.)*

УДК 553.637

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{NiSO}_4\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20 и 40°C

А. В. ГАЛСТЯН, Э. А. КАПАНЦЯН и Г. Г. БАБАЯН

Кироваканский филиал Ереванского политехнического института  
Ереванский государственный университет

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия между борной кислотой и сульфатом никеля, а также выяснение концентрационных пределов отделения борной кислоты от сульфата никеля. Исследование растворимости в системе  $\text{NiSO}_4\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 20 и 40° выполнено изотермическим методом в водяном термостате (точность измерения температуры  $\pm 0,1^\circ$ ).

Состав твердых равновесных фаз устанавливался методом остатков Скрейнемакерса. Никель определялся комплексометрическим титрованием трилоном Б с применением индикатора мурексида, борная кислота—алкалометрическим методом, раствором гидроксида натрия в присутствии маннита. Плотность определяли пикнометрическим методом, вязкость—с помощью вискозиметра Оставальда с диаметром капилляра 1,77 мм.

Исследование электропроводности проводилось при помощи прибора Р-38. Концентрация водородных ионов определялась на рН-метре марки «ЛПУ-01».

Впервые методами физико-химического анализа изучена растворимость в трехкомпонентных системах, содержащих борную кислоту, сульфат никеля и воду.

Для исследования взяты дважды перекристаллизованный сульфат никеля марки «ч.» и борная кислота «х. ч.». Диаграмма растворимости системы при 20° показывает, что изотерма растворимости состоит из двух ветвей: первая соответствует кристаллизации борной кислоты, ограниченной содержанием  $\text{NiSO}_4$  от 1,51 до 23,81 и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  от 1,58 до 3,33 масс. % в фильтрате, а вторая—выделению семиводного сульфата никеля с содержанием  $\text{H}_3\text{BO}_3$  от 0,12 до 1,88 и  $\text{NiSO}_4$  от 23,80 до 26,80 масс. % в фильтрате.

Эвтоническая точка при 20° имеет состав: 1,88%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 23,81%  $\text{NiSO}_4$  в фильтрате и 13,50%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 33,09%  $\text{NiSO}_4$  в осадке.

Эвтоническая точка при 40° отвечает составу: 2,80%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 24,40%  $\text{NiSO}_4$  в фильтрате и 8,70%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 26,70%  $\text{NiSO}_4$  в осадке.

Изотермы отличаются друг от друга лишь растворимостью. Изотерма плотности повышается от насыщенного раствора до эвтонической точки (от 1,0163 до 1,7695 г/см<sup>3</sup>).

Для эвтонического раствора плотность имеет максимум, отвечающий величине 1,7695 г/см<sup>3</sup>, рН имеет минимум, отвечающий 3,15.

Кривые изотермы плотности и рН наглядно показывают, что изменение соответствующих свойств по разному характеризует внутренние взаимодействия компонентов в растворе. Таким образом, каждое свойство системы по-своему отражает ее химизм.

Кривые изотермы электропроводности и вязкости характеризуются отсутствием экстремальных точек, присутствующих, как правило, на многих кривых свойств водно-солевых систем. Кривые имеют переходные точки, отвечающие эвтоническому составу.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Поступило 11 VII 1980

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 131—84 Деп.

от 3 января 1984 г.

**Օրգանական քիմիա**

Բաղանյան Շ. Հ., Դավրյան Ս. Ժ., Զոբանյան Ժ. Ա., Վարդապետյան Ս. Ղ. —  
*Զնադեցած միացությունների մերկուրացումը և զեմերկուրացումը . . . . .* 407

Խրիմյան Ա. Պ., Կարապետյան Ա. Վ., Վարդապետյան Ս. Ղ., Բաղանյան Շ. Հ. —  
*Զնադեցած միացությունների սեպտիկացումը: CXVIII. Ալիֆատիկացումների  
 փոխադրեցությունն ամինների հետ: Մինթետիկ ասպեկտները և ստերեո-  
 քիմիան . . . . .* 430

Ասատրյան Է. Մ., Գրիգորյան Գ. Ս., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —  
*Բուտադիենից քլորոպրենի արտադրության թափոններում քլորոօրգա-  
 նական միացությունների զեմերկուրացումը միջֆազային կատալիզի  
 պայմաններում . . . . .* 435

Գրիգորյան Գ. Ս., Ասատրյան Է. Մ., Հակոբյան Ս. Կ., Մալխասյան Ա. Յ., Մար-  
 տիրոսյան Գ. Թ. — 3,4-Գիբրո-1-բուտենի զեպի քլորոպրեն ջրահիմնային  
 զեմերկուրացման ժամանակ կողմնակի արգասիքների ստացման ուղի-  
 ների ուսումնասիրությունը . . . . .

Գրիգորյան Գ. Ս., Ասատրյան Է. Մ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —  
 3,1-Գիբրո-1-բուտենի զեպի քլորոպրեն ջրահիմնային զեմերկուրացման  
 ժամանակ կողմնակի արգասիքների առաջացման կանխումը . . . . .

Պողոսյան Ա. Հ., Մելիք-Օհանջյան Ա. Ս., Ղազարյան Է. Վ. — Ինդուլի ածանցյալ-  
 ներ: XVII. Ստերեոիզոմեր 5-օքսո-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-օկտահիդրո-13H-  
 բենզ(ց)ինդուլ(2,3-a)ինդուլիններ . . . . .

**Կարճ հաղորդումներ**

Հովհաննիսյան Գ. Ն., Կարապետյան Թ. Գ., Պողոսյան Գ. Մ. — Դիլինիլային միա-  
 ցությունների սինթեզ 3-վինիլբենզոլայական թթվի հիման վրա . . . . .

Մինասյան Ս. Ա., Նազարյան Վ. Մ., Բադոև Ա. Յ., Ալեքսանյան Ռ. Ա., Մար-  
 քարյան Է. Ա. — պարա-իզոօրուսոքսիբենզոլայական թթվի դիսուստերոմեր  
 3-մեթիլ-4-N-դիէթիլամինո-2-բուտիլ էսթրերների սինթեզը . . . . .

Նրիցյան Մ. Լ., Նրիցյան Ն. Պ., Սաֆարյան Է. Պ., Կարապետյան Կ. Հ. — ԷԴ-20  
 էպօքսիդային խեժի սինթեզում ՈՒՄ ճառագայթման ազդեցության տակ

**Նամակներ խմբագրությանը**

Մառնիշյան Հ. Ա., Կոբրյանսկի Վ. Մ. — Օրգանական կիսահաղորդիչներ և մե-  
 տաղներ: Պոլիացետիլենի թաղանթի ստացումը և հատկությունները . . . . .

**Քննարկման կարգով**

Խաժակյան Լ. Վ., Բոխոսյան Լ. Զ., Խաչատրյան Ս. Կ. — Մի շարք էլեկտրոլիտ-  
 ների լուծույթների pH-ի վարքը պտտվող մադնիսական դաշտի ազդեցու-  
 թյան տակ . . . . .

**ԳՄՏԻՀԻ-ում դեպոնացված հոգվածների ուժեղացումներ**

Գրիգորյան Ռ. Գ. — Կաշվի պատվաստված համապոլիմերացումը մոնոմերների բե-  
 նար խառնուրդներից . . . . .

Դալստյան Ա. Վ., Ղափանցյան Է. Ա., Բաբայան Հ. Գ. — NISO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O  
 համակարգի ուսումնասիրությունը 20 և 40°C-ում . . . . .

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Органическая химия

<i>Еаданян Ш. О., Даятян С. Ж., Чобанян Ж. А., Вардапетян С. К.</i> — Меркурирование и демеркурирование непредельных соединений . . . . .	407
<i>Хримян А. П., Карапетян А. В., Вардапетян С. К., Еаданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СХVIII. Взаимодействие алленилацетиленов с аминами. Синтетические аспекты и стереохимия . . . . .	430
<i>Асатрян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Дегидрохлорирование хлорорганических соединений в отходах производства хлоропрена на бутадиена в условиях межфазного катализа . . . . .	435
<i>Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Акопян С. К., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Изучение путей образования побочных продуктов при водно-щелочном дегидрохлорировании 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен . . . . .	441
<i>Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Предотвращение образования побочных продуктов при водно-щелочном дегидрохлорировании 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен . . . . .	447
<i>Погосян С. А., Мелик-Оганджян А. С., Казарян Э. В.</i> — Производные индола. XVII. Стереонизомерные 5-оксо-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13Н-бенз(g)индола (2,3-а)индолизиноы . . . . .	453

## Краткие сообщения

<i>Оганесян Д. Н., Карапетян Т. Г., Погосян Г. М.</i> — Синтез дивинильных соединений на основе 3-винилбензойной кислоты . . . . .	458
<i>Минасян С. А., Назарян В. М., Бадоева А. Ф., Алексанян Р. А., Маркарян Э. А.</i> — Синтез диастереомерных 3-метил-4-N-диэтиламино-2-бутиловых эфиров <i>n</i> -изобутоксibenзойной кислоты . . . . .	461
<i>Ерицян М. Л., Сафарян Э. П., Ерицян П. П., Карапетян К. А.</i> — Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 под воздействием УФ облучений . . . . .	463

## Письма в редакцию

<i>Матнищян А. А., Кобрянский В. М.</i> — Органические полупроводники и металлы. Получение и свойства пленки полиацетилен . . . . .	465
---	-----

## В порядке дискуссии

<i>Хажакян Л. В., Бохосян Л. Э., Лачатурян С. К.</i> — Поведение рН растворов некоторых электролитов под действием вращающегося магнитного поля . . . . .	466
---	-----

## Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Григорян Р. Г.</i> — Привитая сополимеризация кожи из бинарных смесей мономеров . . . . .	469
<i>Галстян А. В., Капанцян Э. А., Бабаян Г. Г.</i> — Исследование системы $\text{NiSO}_4\text{—H}_2\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20 и 40°C . . . . .	470-

# CONTENTS

## Organic Chemistry

<i>Badanian Sh. O., Davtian S. Zh., Chobanian Zh. A., Vardapetian S. K.</i> — Mercurization and Demercurization of Unsaturated Compounds . . . . .	407
<i>Khrimlan A. P., Karapetian A. V., Vardapetian S. K., Badanian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXVIII, Interaction of Allenyl-acetylenes with Amines, Synthetic Aspects and Stereochemistry . . . . .	430
<i>Asatryan E. M., Grigorian G. S., Malkhasyan A. Ts., Martirosyan G. T.</i> — Dehydrochlorination of Chlororganic Compounds in the Chloroprene Production Wastes Under Conditions of Interphase Catalysis . . . . .	435
<i>Grigorian G. S., Assatryan E. M., Akopian S. K., Malkhasyan A. Ts., Martirosyan G. T.</i> — Investigations of By-Product Formation Paths in the Aqueous-Alkaline Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-butene into Chloroprene . . . . .	441
<i>Grigorian G. S., Assatryan E. M., Malkhasyan A. Ts., Martirosyan G. T.</i> — The Avoidance By-Product Formation in the Aqueous-Alkaline Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-butene into Chloroprene . . . . .	447
<i>Pogosyan S. A., Melik-Ohanjantsyan A. S., Kazarian E. V.</i> — Indole Derivatives. XVII. Stereoisomeric 5-Oxo-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-octahydro-13H-benz(g)indolo(2,3-a)indolizines . . . . .	453

## Short Communications

<i>Oganesyan D. N., Karapetian T. G., Pogosyan G. M.</i> — Synthesis of Divinyl Derivatives on the Basis of 3-Vinylbenzoic Acid . . . . .	458
<i>Minassian S. A., Nazarian V. M., Badoeva A. F., Alexanian R. A., Markarian E. A.</i> — Synthesis of Diastereomeric 3-Methyl-4-N-diethylamino-2-butyl Esters of <i>para</i> -Isobutoxybenzoic Acid . . . . .	451
<i>Eritsyan M. L., Safarian E. P., Eritsyan N. P., Karapetian K. A.</i> — Epoxide Resin Curing Under the Influence of UV Radiation . . . . .	

## Letters to the Editor

<i>Matnitskian A. A., Kobrjanski V. M.</i> — Organic Semiconductors and Metals. Preparation and Properties of Polyacetylene Films . . . . .	465
---	-----

## As a matter for discussion

<i>Khazhakian L. V., Bokhossian L. Z., Khachaturlian S. K.</i> — The Behaviour of the pH of Water and Several Electrolytes in a Rotating Magnetic Field . . . . .	466
---	-----

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

<i>Grigorian R. G.</i> — Preparation of Leather Copolymers Using a Binary Mixture of Monomers . . . . .	469
<i>Galstian A. V., Kapantsyan E. E., Babayan G. G.</i> — Solubility Isotherm Investigations of $\text{NiSO}_4\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ Systems at 20 and 40°C . . . . .	470