

ISSN 0515-9628



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
Ազգային
Կուսանական
Ակադեմիա

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳՐԱՐԱՆԻ ՀԱՆՐԱ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Հ Ա Ր Ա Կ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ե Կ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Խնճիկյան (գլխ. խմբագրի անդամակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մատմիջյան, Է. Ա. Մարդարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի անդամակալ), Ֆ. Վ. Միքոյան, Ա. Բ. Նալ-
բանյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան,
Ա. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Ակոլյան, Ա. Ա. Վարդանյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան,
Մ. Գ. Ինճիկյան (зам. глав. редактора), Է. Ա. Մարկարյան, Գ. Դ. Մար-
տիրոսյան, Ա. Ա. Մատմիջյան, Ս. Գ. Մացոյան (зам. глав. редактора),
Փ. Վ. Միքոյան, Ա. Բ. Նալբանյան (глав. редактор),
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ
ТРЕТБУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
С α -ФЕНИЛЭТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ И ПЕРОКСИДОМ
ВОДОРОДА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В. А. МАРДОЯН, Л. А. ТАВАДЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 12 1984

Б температурном интервале 210—263К кинетическим методом ЭПР измерены абсолютные константы скоростей реакций третбутилпероксильных радикалов с пероксидом водорода и с α -фенилэтилгидропероксидом в смеси толуола и бутилового спирта (5:1), а также α -фенилэтилгидропероксидом в гептаке. Получены соответственно следующие выражения констант скоростей:

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (4,93 \pm 0,12) - (4,69 \pm 0,13)/\theta$$

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (4,60 \pm 0,14) - (3,54 \pm 0,15)/\theta$$

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (5,51 \pm 0,21) - (4,51 \pm 0,24)/\theta$$

где $\theta = 2,303 RT \text{ ккал/моль.}$

Рис. 3, библ. ссылок 12.

Реакции пероксильных радикалов с пероксидными соединениями играют существенную роль при окислении органических соединений [1, 2]. В работе [3] измерены константы скоростей реакций третбутилпероксильных радикалов с некоторыми гидропероксидами. В литературе отсутствуют данные относительно констант скоростей реакций пероксильных радикалов с пероксидом водорода, пероксикислотами, α -фенилэтилгидропероксидом.

Целью настоящей работы является измерение кинетическим методом ЭПР абсолютных констант скоростей реакций третбутилпероксильных радикалов с вышеприведенными пероксидными соединениями.

Экспериментальная часть

В работе использован кинетический ЭПР метод определения абсолютных констант скоростей реакций пероксильных радикалов с различными реагентами в жидкой фазе, который описан в работах [4, 5].

Изучаемые третбутилпероксильные радикалы (RO_2) получены фотолизом раствора третбутилгидропероксида концентраций $2 \cdot 10^{-3} \div + 10^{-2}$ моль/л непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. После прекращения генерации радикалов в реакционную систему быстро вводили раствор исследуемого реагента. За кинетикой расходования пероксильных радикалов в ходе реакции следили с помощью спектрометра ЭПР при выключенной магнитной развертке, установка поля соответствовала максимальной амплитуде сигнала.

В работе использован пероксид водорода с содержанием основного продукта выше 99%. α -Фенилэтилгидропероксид (ГПФЭ) с содержанием основного продукта 97% (основная примесь—ацетофенон) синтезирован по методике, описанной в работе [6]. Перокснуксусная кислота получена окислением кислородом ацетальдегида, с дальнейшей очисткой с помощью фракционной перегонки в вакууме от его примеси. Растворители—гептан, толуол и бутиловый спирт, очищены обычными способами [7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые взаимодействия третбутилпероксильных радикалов с пероксидом водорода.

Скорость взаимодействия радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ пропорциональна концентрациям компонентов реакции и хорошо описывается уравнением

$$-d[\text{RO}_2]/dt = k_{\text{эфф}}[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}],$$

где $\text{R}_1 = \text{H}$ или $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$.

Псевдодвухстепенный порядок кинетики изменения концентрации радикалов RO_2 (рис. 2) обусловлен избытком H_2O_2 и ГПФЭ.

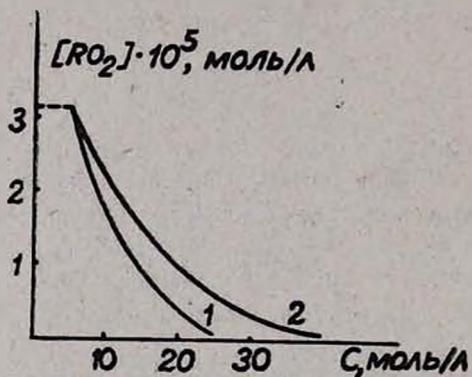
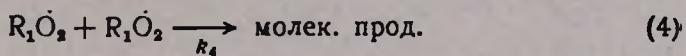
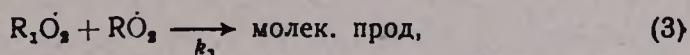
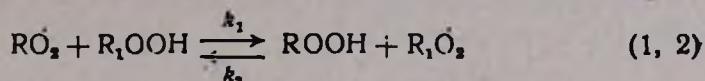


Рис. 1. Кинетические кривые реакции радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\circ$ с пероксидом водорода при температуре 241 К: 1— $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2— $3.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворитель—смесь толуола и бутилового спирта (5:1).

Следует отметить, что на величину $k_{\text{эфф}}$ могла бы влиять самоассоциация используемых пероксидов. Например, для третбутилгидропероксида и кумилгидропероксида, термодинамические параметры самоассоциации которых известны [8, 9], максимально возможная степень ассоциации в условиях нашего эксперимента в отсутствие бутилового спирта в растворе ($[\text{ROOH}] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $T = 210$ К) составляет около 50 мольных процентов. Что касается ГПФЭ и H_2O_2 , то данные соединения, вероятно, в условиях эксперимента в значительно меньшей степени самоассоциируются, поскольку они скорее всего будут ассоциироваться с бутиловым спиртом, концентрация которого в растворе составляет 3 моль/л. Дополнительным доказательством отсутствия самоассоциации является независимость константы скорости взаимодействия радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ от концентрации пероксидов в интервалах $10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л и $3 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно.

При взаимодействии радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ возможны следующие реакции:



Реакция радикалов RO_2 с α -водородом ГПФЭ не учитывается, поскольку скорость данной реакции значительно меньше скорости реакции радикалов с водородом гидроксильной группы гидропероксида [2, 3].

Согласно вышеприведенной схеме реакции, скорость расходования радикалов RO_2 определяется выражением:

$$-\frac{d[\text{R}\dot{\text{O}}_2]}{dt} = k_1 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{R}_1\text{OOH}] \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{k_3^2 [\text{R}\dot{\text{O}}_2]^2 - k_2^2 [\text{ROOH}]^2}{4k_1 k_4 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{R}_1\text{OOH}]} \left[\left(1 + \frac{8k_1 k_4 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{R}_1\text{OOH}]}{(k_3 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] + k_2 [\text{ROOH}])^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\} \quad (II)$$

В условиях проводимого эксперимента выполняются неравенства:

$$\frac{8k_1 k_4 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{R}_1\text{OOH}]}{(k_3 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] + k_2 [\text{ROOH}])^2} \ll 1 \quad \frac{k_2 [\text{ROOH}]}{k_3 [\text{R}\dot{\text{O}}_2]} \ll 1 \quad (III)$$

В этом случае скорость расходования радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ описывается уравнением второго порядка, хорошо согласующимся с экспериментальными результатами.

$$-\frac{d[\text{R}\dot{\text{O}}_2]}{dt} = 2k_1 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{R}_1\text{OOH}] \quad (IV)$$

Выполнимость условия (III) проверяли при следующих значениях констант скоростей реакций и концентраций реагентов: $k_1 \approx k_2 = 20$ и $5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $k_3 = 2 \cdot 10^7$ и $6,3 \cdot 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $k_4 = 2 \cdot 10^7$ и $6,3 \cdot 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [10], $[\text{R}_1\text{OOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, соответственно для ГПФЭ и H_2O_2 , $[\text{ROOH}] < 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{R}\dot{\text{O}}_2] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Величина k_3 оценена в предположении, что константа скорости взаимодействия пероксильных радикалов различного строения друг с другом близка к величине константы скоростей реакций между собой наиболее активных из них пероксильных радикалов [10], а для k_1 и k_2 использованы значения, полученные в настоящей работе.

По уравнению (IV), используя линейные аноморфозы кинетических кривых реакции первого порядка (рис. 2) в интервале температур $210\text{K} < T < 263\text{K}$, определены значения констант скорости взаимодействия радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ. Для реакции с участием H_2O_2 учтен статистический фактор, обусловленный наличием двух равноценных OH групп в молекуле H_2O_2 .

Из зависимости $\lg k_1$ от обратных значений абсолютной температуры (рис. 3) получены аррениусовские уравнения константы скорости реакции радикалов RO_2 с H_2O_2 в смеси толуола и бутилового спирта (5 : 1):

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (4,98 \pm 0,12) - (4,69 \pm 0,13)/\Theta$$

Для реакции радикалов RO_2 с ГПФЭ в смеси толуола и бутилового спирта (5 : 1):

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (4,60 \pm 0,14) - (3,54 \pm 0,15)/\Theta$$

Для реакции радикалов RO_2 с ГПФЭ в гептане:

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (5,51 \pm 0,21) - (4,51 \pm 0,24)/\Theta,$$

где $\Theta = 2,303 \text{ RT ккал/моль}$.

Реакционная способность OH группы в H_2O_2 к радикалам RO_2 в 4 раза меньше, чем в ГПФЭ.

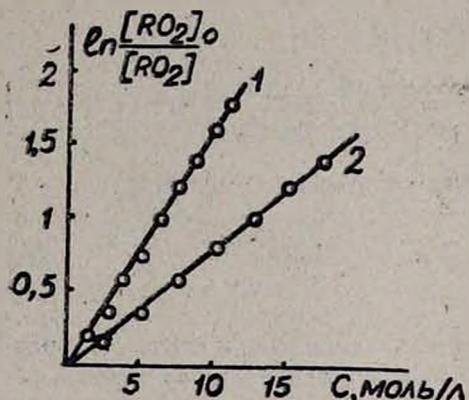


Рис. 2. Линейные аноморфозы кинетических кривых первого порядка реакции радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{COO}$ с α -фенилэтилгидропероксидом (1) $[\text{ГПФЭ}] = 3,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л, с пероксидом водорода (2) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворитель — смесь толуола и бутилового спирта (5 : 1).

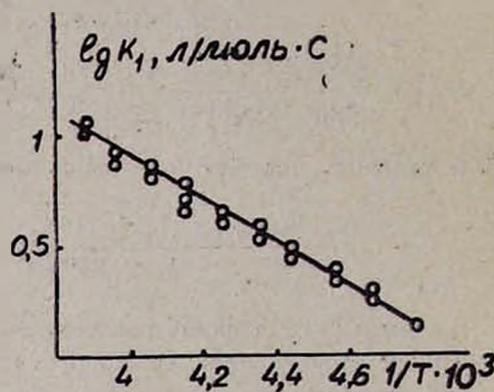
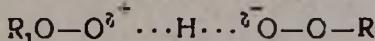


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{COO}$ с пероксидом водорода от обратных значений абсолютных температур. Растворитель — смесь толуола и бутилового спирта (5 : 1).

В данной работе оценен верхний предел константы скорости реакции радикалов RO_2 с пероксикусусной кислотой при $T = 242 \text{ K}$ ($k < 0,25 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$), который соответственно в 20 и 80 раз меньше значений констант скорости аналогичных реакций с участием H_2O_2 и ГПФЭ.

Следует отметить, что H_2O_2 и ГПФЭ обладают значительно большей реакционной способностью по отношению к радикалам, чем углеводороды, имеющие равное или даже меньшее значение энергии разрываемой в процессе реакции C—H связи. Так, при введении в реакционную систему значительных количеств толуола и этилбензола (около 10^3 раз больше, чем H_2O_2 и ГПФЭ в аналогичных экспериментах) практически не удавалось заметить реакцию с радикалами RO_2 , несмотря на то, что энергия разрываемой OH связи в H_2O_2 и ГПФЭ составляет

82 ккал/моль [2], а С—Н связи в толуоле—85 и 82 ккал/моль, соответственно [11]. Высокая реакционная способность H_2O_2 и ГПФЭ по отношению к радикалам RO_2 , по-видимому, связана с полярной природой переходного состояния [4, 12] реакции (1), приводящей к уменьшению значения энергии активации.



Низкая реакционная способность пероксикусусной кислоты по отношению к радикалам RO_2 связана, вероятно, либо с большим значением энергии ОН связи в ней, либо со значительно высокой способностью пероксикусусной кислоты к самоассоциации.

ՀԵՂՈՒՄ ՅԱԶՈՒՄ Լ-ՖԵՆԻԼՔԻԶԻԴՐՈՓՍԻԴԻ ԵՎ ԶՐԱԾՆԻ ՊԵՐՈՓՍԻԴԻ
ՀԵՏ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԽՈՒՏԻՊԵՐՈՓՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ԿԻՆԵՑԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ, Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Կինետիկական էֆֆ մեթոդով 210—263 K զերմաստիճանային տիրույթում ուսումնասիրված են երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների շրածնի սիհրօքսիդի և α -ֆենիլէթիլհիդրոպերօքսիդի հետ տարրական ռեակցիաները առլուստի և բուտիլային սպիրտի խառնուրդում (5:1), ինչպես նաև այդ ռադիկալների և α -ֆենիլէթիլհիդրոպերօքսիդի տարրական ռեակցիան հեպտանում:

Ուսումնասիրված ռեակցիաների արագության հաստատումների համար ստացված են համապատասխանաբար հետևյալ արտահայտությունները.

$$\lg k_1 [l/\text{мл} \cdot \text{վրկ}] = (4.98 \pm 0.12) - (4.69 \pm 0.13)/\Theta$$

$$\lg k_1 [l/\text{мл} \cdot \text{վրկ}] = (4.60 \pm 0.14) - (3.54 \pm 0.15)/\Theta$$

$$\lg k_1 [l/\text{мл} \cdot \text{վրկ}] = (5.51 \pm 0.21) - (4.51 \pm 0.24)/\Theta,$$

որտեղ $\Theta = 2.303RT$ kcal/mol:

THE REACTION KINETIC PARAMETERS OF THE LIQUID PHASE INTERACTION BETWEEN *tert*-BUTYLPEROXIDE RADICALS' AND HYDROGEN PEROXIDE AND α -PHENYLETHYL HYDROPEROXIDE

V. A. MARDOYAN, L. A. TAVADIAN and A. B. NALBANDIAN

The absolute rate constants of *tert*-butylperoxide radicals with hydrogen peroxide and α -phenylethyl hydroperoxide in a mixture of toluene and butyl alcohol (5:1), as well as with α -phenylethyl hydroperoxide in heptane have been measured by ESR method with in a temperature interval of 210—263 K. The following expressions for rate constants have been obtained, respectively:

$$\lg k_1 [l/\text{mol} \cdot \text{s}] = (4.98 \pm 0.12) - (4.69 \pm 0.13)/\Theta$$

$$\lg k_1 [l/\text{mol} \cdot \text{s}] = (4.60 \pm 0.14) - (3.54 \pm 0.15)/\Theta$$

$$\lg k_1 [l/\text{mol} \cdot \text{s}] = (5.51 \pm 0.21) - (4.51 \pm 0.24)/\Theta$$

where $\Theta = 2.303 RT$ kcal/mol.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
2. Е. Т. Денисов, И. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1976.
3. J. H. B. Chelner, J. A. Howard, Can. J. Chem., 53, 623 (1975).
4. Л. А. Тавадян, В. А. Мардоян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 259, 1143 (1981).
5. В. А. Мардоян, Л. А. Тавадян, А. Б. Налбандян, Хим. физика, 4, 875 (1985).
6. L. Sümeigt, I. Kende, A. Nemeth, D. Gal, Magy. Kem. Folyorat, 77, 571 (1971).
7. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976.
8. C. Walling, L. Heaton, J. Am. Chem. Soc., 87, 48 (1965).
9. Н. М. Эмануэль, Д. Гал, Окисление этилбензола, Изд. «Наука», М., 1984.
10. J. A. Howard, Adv. Free radical Chem., London, 4, 65 (1971).
11. S. Koreek, J. H. B. Chelner, J. A. Howard, K. U. Ingold, Can. J. Chem., 50, 2283 (1972).
12. G. A. Russel, Free Radical, 1, 275 (1973).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 478—482 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.266.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ХОДА РЕАКЦИЙ ПРИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИИ В СИСТЕМЕ As—Se—S—Sb МЕТОДОМ ДТА

В. Г. ДЖАВАДЯН, Р. Т. АВЕТИСЯН, К. А. КОСТАНЯН,
Н. А. ИСРАЕЛЯН и Л. Г. УНАНЯН

Поступило 8 VIII 1984

Приведены результаты дериватографического анализа процесса стеклообразования для ряда составов системы As—Se—S—Sb с различным соотношением исходных компонентов. На основе анализа дериватограмм выявлено, что в процессе стеклообразования в системе As—Se—S—Sb идет преимущественное экзотермическое связывание атомов серы с атомами сурьмы и мышьяка.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 2.

Известно, что большинство халькогенидных стекол синтезируются, как правило, непосредственно из элементарных веществ одинаковой степени чистоты их нагреванием в откаченных запаянных кварцевых ампулах [1]. При этом важную роль играет выбор температурно-временного режима синтеза халькогенидных стекол, обеспечивающего стабильность физико-химических свойств синтезированных образцов стекол. Существенное влияние на разброс свойств конечного продукта оказывает степень завершенности синтеза, что особенно заметно при варке многокомпонентных стекол, сопровождающейся сложным наслоением химических реакций.

В связи со сказанным представилось целесообразным на основе термохимических данных энергии единичных связей проследить за химическими процессами при стеклообразовании в системе As—Se—

—S—Sb. Отметим, что стекла данной системы представляются наиболее перспективными материалами в разработках бессеребряных регистрирующих сред для записи аналоговой и голограммической информации.

Дериватографический анализ шихт проводился на дериватографе системы «Паулик» в интервале температур от комнатной до 600°. Сплавление исходных компонентов осуществлялось в специально изготовленных кварцевых ячейках, которые после засыпки компонентов (2 г) вакуумировались.

В таблице приведены значения энергий единичных связей компонентов системы As—Se—S—Sb [2].

Таблица
Энергия единичных связей, ккал/моль

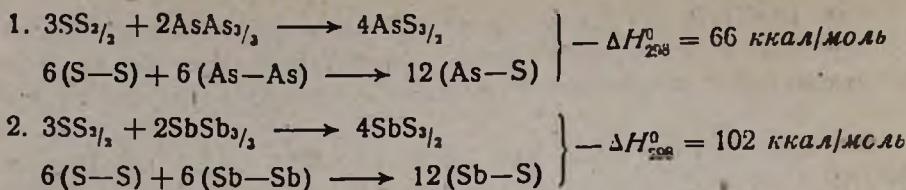
	S	Se	As	Sb
S	65	—	—	—
Se	57	49	—	—
As	61	52	46	—
Sb	62	51	44	42

Из данных таблицы можно заключить, что более высокие энергии сульфидных связей сравнительно с селенидными должны предопределять предпочтительное образование сульфидов. Кроме того, должно преобладать образование более прочных связей атомов As и Sb с атомами S и Se по сравнению с более слабыми связями As и Sb друг с другом.

Дериватографическому анализу были подвергнуты составы стекол, в которых производилось: а) последовательное увеличение содержания мышьяка от 0 до 40 ат.-% при постоянном содержании сурьмы 2 ат.-% и соотношении серы и селена = 1, б) увеличение содержания сурьмы от 2 до 16 ат.-% при постоянном содержании мышьяка, г) изменение соотношения серы и селена при постоянном содержании мышьяка.

На рис. 1 представлены дериватограммы шихт стекол составов $As_{3.0}S_xSe_ySb_4$. Явно выраженные эндотермические эффекты, проявляющиеся на кривых ДТА, соответствуют плавлению модификаций серы (100—115°) и селена (220°). При 295 и 310° на кривых ДТА проявляются два экзотермических эффекта, интенсивность которых ослабевает с уменьшением содержания серы в составах стекол. В отсутствие серы эти экзоэффекты исчезают. Для составов, обогащенных селеном, в интервале 310—410° также проявляются слабо выраженные экзоэффекты. Исходя из полученных дериватограмм можно в основных чертах представить последовательный ход реакций при синтезе рассматриваемых стекол.

Так, при избытке серы (составы 1 и 2) мышьяк и сурьма реагируют с ней с образованием структурных единиц $AsS_{2/3}$, $SbS_{3/2}$, что проявляется на кривых ДТА в виде экзоэффектов при температурах 295—310°, соответственно:

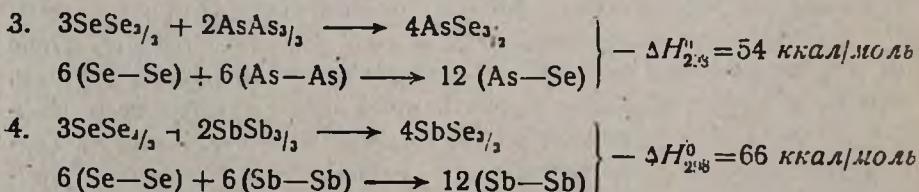


Целесообразность использования структурно-химических единиц определяется тем, что они по возможности включают в себя полностью

определенное число химических связей. В таких ковалентно-увязанных структурных единицах максимальное число соседних атомов у каждого атома равно числу валентных связей, которые он может образовать [2]. Так, например, структурные единицы $SS_{3/2}$ ($SeSe_{3/2}$) содержат 2 атома S (Se) и 2 связи S-S (Se-Se); $AsAs_{3/2}$ ($SbSb_{3/2}$) содержат 2 атома As (Sb) и 3 связи As-As (Sb-Sb). Из приведенных выше реакций видно, что взаимодействие серы с сурьмой приводит к большему снижению стандартного значения энталпии (ΔH_{298}^0), чем в случае взаимодействия мышьяка с серой. Снижения стандартного значения энталпии были рассчитаны исходя из значений энергий единичных связей компонентов (табл.).

Рис. 1. Дериватограммы составов стекол с различным соотношением серы и селена. 1 — $As_{30}S_{60}Sb_4$. 2 — $As_{30}Se_{44}Se_{32}Sb_4$. 3 — $As_{30}S_{13.7}Se_{52.8}Sb_4$. 4 — $As_{30}Se_{48}Sb_4$.

При увеличении содержания селена в составах стекол количество образуемых структурных единиц $AsS_{3/2}$ и $SbS_{3/2}$ уменьшается, что отражается на кривых ДТА. Увеличение селена приводит к появлению слабо выраженных экзоэффектов в интервале 310—410° (составы 3 и 4). Эти эффекты могут соответствовать следующим реакциям:



Таким образом, при взаимодействии селена с мышьяком и сурьмой снижение стандартного значения энталпии меньше, чем при взаимодействии с ними серы.

На рис. 2 представлены дериватограммы составов, в которых последовательно уменьшается мышьяк при постоянном содержании сурьмы—2 ат.%. Как и следовало ожидать, уменьшение содержания мышьяка приводит к снижению интенсивности экзотермического эффекта при 295 и 410° (образование сульфида и селенида мышьяка). В отсутствие мышьяка (состав 5) наблюдается лишь один слабый экзоэффект при 310°, что, очевидно, связано с образованием сульфида сурьмы. На рис. 3 представлены дериватограммы составов, в которых за счет уменьшения селена и серы последовательно увеличивается содержание сурьмы. Как видно из рисунка, введение сурьмы приводит к увеличению интенсивности экзотермического эффекта при 310°, связанного с образованием сульфида сурьмы. Интенсивность экзотермического эффекта при 410° практически не меняется.

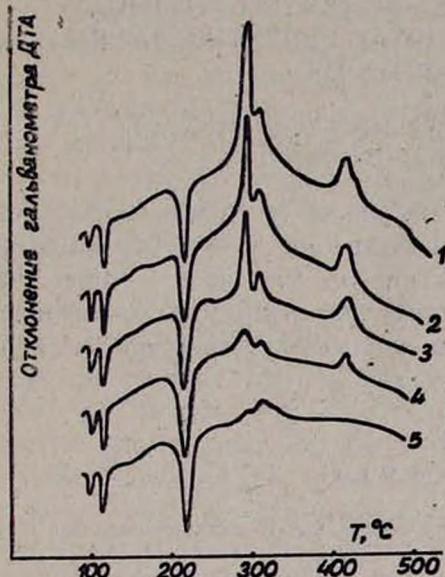


Рис. 2. Дериватограммы составов стекол с соотношением селена и серы равным единице. 1— $As_{40}Se_{20}S_{20}Sb_2$, 2— $As_{30}Se_{34}S_{14}Sb_2$, 3— $As_{20}Se_{39}S_{29}Sb_2$, 4— $As_{10}Se_{44}S_{44}Sb_2$, 5— $Se_{49}S_{49}Sb_2$.

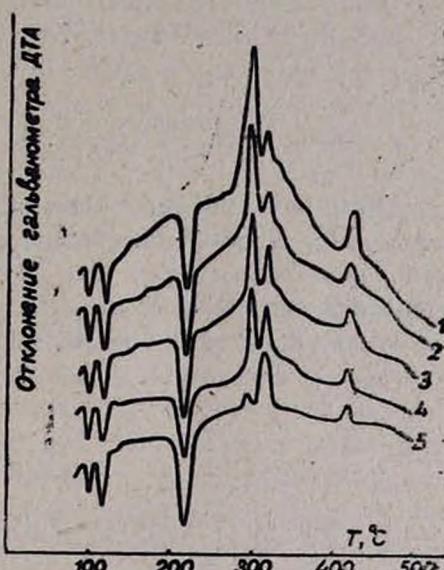


Рис. 3. Дериватограммы составов стекол с различным содержанием сурьмы. 1— $As_{30}Se_{34}S_{34}Sb_2$, 2— $As_{20}Se_{33}S_{23}Sb_4$, 3— $As_{30}Se_{31}S_{31}Sb_8$, 4— $As_{25}Se_{31.5}S_{31.5}Sb_{12}$, 5— $As_{25}Se_{29.5}S_{29.5}Sb_{16}$.

Таким образом, анализ дериватограмм показывает, что в процессе стеклообразования в системе $As—Se—S—Sb$ идет преимущественное связывание атомов серы с атомами сурьмы и мышьяка. Результаты данного исследования послужили основой для выбора наиболее оптимального температурного режима синтеза промышленных составов стекол системы $As—Se—S—Sb$, обеспечивающего получение химически однородных стекол с воспроизводимыми физико-химическими параметрами.

As-Se-S-Sb ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ԸՆԹԱՑՔԻ ՀԻՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԴԻՁԵՐԵՆՑԻԱԼ-ԲԵՐՄԻԿ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Վ. Գ. ԶԱՎԱՐՅԱՆ, Ռ. Տ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ն. Ա. ԽՐԱՅԵԼՅԱՆ,
Լ. Լ. Գ. ՀՈՒՆԱՆՅԱՆ

As-Se-S-Sb համակարգում մի շարք միացությունների համար բերված են ապակեգոյացման պրոցեսի դերիվատոգրաֆիական վերլուծության արդյունքները, կախված բաղադրիչների տարրեր համամասնություններից:

Դերիվատոգրամների վերլուծության հիման վրա պարզված է, որ As-Se-S-Sb համակարգում ընթանում են ծծմբի ատոմի միջանկյալ էկզոքերմիկ միացումներ՝ առավելապես ծարիքի և արսենի ատոմների հետ:

STUDIES OF THE REACTION COURSE DURING VITRIFICATION IN THE SYSTEM As—Se—S—Sb BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYTIC METHODS

V. G. JAVADIAN, R. T. AVETISSIAN, K. A. KOSTANIAN,
N. A. ISRAELIAN and L. G. HUNANIAN

Results of differential thermal analysis of the vitrification process for a series of compounds in the system As—Se—S—Sb, depending on various conditions, have been presented. On the basis of differential graph analysis it has been demonstrated that in the title system intermediate exothermal addition of sulphur atoms occur mainly with selenium and arsenic atoms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Джавадян, Р. Т. Аветисян, А. Р. Каннедевосян, Электронная техника, сер. «Материалы», вып. 10 (1983).
2. Р. Л. Мюллер, в сб. «Химия твердого тела», Изд. ЛГУ, 1965, стр. 9.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.31+547.361.3+547.32+547.33

РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (I)*

Н. М. МОРЛЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 I 1985

I. Введение

В химии аллильных соединений не редки факты, противоречащие имеющимся представлениям, тем самым создающие определенные предпосылки для неослабевающего интереса к этим системам. С другой стороны, аллильные соединения находят большое применение в препаративной органической химии. Они используются в синтезе эфирных масел, витаминов, простагландинов, ряда медицинских препаратов и многих других ценных соединений, ибо аллильная группа входит в структуру многочисленных природных соединений: алкалоидов, стероидов и т. д.

Известно, что в реакциях замещения аллильные соединения несравненно более активны, чем их предельные аналоги [1, 2]. Наряду с этим они во многих реакциях замещения проявляют определенные аномалии [1—3]. Именно сказанным, по-видимому, объясняется то обстоятельство, что из года в год растет число публикаций, посвященных аллильным системам. Между тем накопившиеся за последние двадцать лет многочисленные, изменившие наши представления, данные об аллильных системах не были обобщены и систематизированы. Исключением явилась вышедшая недавно работа [4], в которой рассмотрены лишь некоторые строго ограниченные вопросы. Естественно созрела необходимость более детального и полного рассмотрения химии аллильных систем, в особенности реакций их перегруппировок, протекающих и при замещении. Среди реакций аллильных систем определенный интерес представляют также довольно хорошо изученные сигматропные перегруппировки с участием аллильной двойной связи, обобщенные в работах [5—7], поэтому данные реакции в настоящем обзоре рассматриваться не будут. В нем не рассмотрены также алкилирование ароматического ядра аллильными соединениями, ставшее предметом ряда обзорных статей [8—16], перегруппировки аллильных карбанионов, например, в реакциях Стивенса, Соммеле и Витига [17], а также протропные изомеризации в аллильных системах. Не обсуждаются также детально проанализированные реакции магнийорганических комплексов на основе аллильных соединений [18] и превращения последних под действием реагентов Гриньяра [19].

* Реакции изомеризации-перегруппировки.

Известные реакции аллильных перегруппировок можно подразделить на подклассы:

1. Реакции изомеризации-перегруппировки, где уходящие и входящие группы идентичны.

2. Реакции замещения-перегруппировки, когда замещающая группа отличается от уходящей группы.

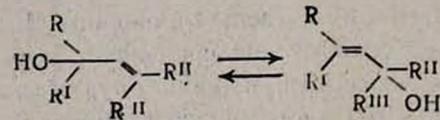
Для обоих направлений характерно изменение местоположения кратных связей, несмотря на то, что первые в основном являются внутримолекулярным, а вторые—межмолекулярным процессами.

II. Реакции изомеризации-перегруппировки

Эти превращения аллильных систем, в процессе которых имеет место перемещение атомов или атомных групп, особенно интересны. Изомеризации аллильных систем могут протекать самостоятельно, предшествовать реакциям замещения или сопровождать их, причем мигрирующие группы за некоторыми исключениями почти не претерпевают структурных изменений.

1. Изомеризация аллиловых спиртов (оксотропия)

Оксотропия аллиловых спиртов обычно катализируется кислотными агентами: кислотами Бренстеда [20, 21] или Льюиса [22], синтетическими смолами, в частности, типа Dowex-а [23].



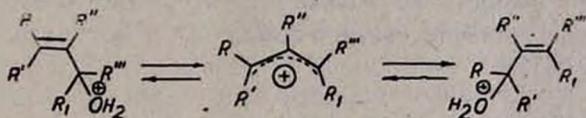
Брауде и сотр. [24, 25], а также Бантон и Поккер [26], показали, что в разбавленных растворах минеральных кислот эти реакции первого порядка, в то время как в более концентрированных растворах скорость изомеризации пропорциональна функции кислотности Гамметта.

Для изомеризации монозамещенных аллиловых спиртов наряду с минеральной кислотой необходимы высокие температуры [27, 29], двухзамещенные же (α, α - или γ, γ -) спирты изомеризуются даже при комнатной температуре и в более разбавленных растворах кислот [30], что объясняется понижением энергии активации реакции [31—34]. В одной из работ [35] приводятся данные о том, что наличие фенильной группы в α -положении (α -фенилаллиловый спирт) облегчает изомеризацию. Установлено, что такое воздействие арильной группы тождественно влиянию двух метильных групп, в то время как действие α -винильной, тем более этиильной группы, намного слабее [21, 23, 36, 37]. Аналогично заместители облегчают изомеризацию α -арил- γ -металлиловых спиртов [21, 38, 39], установлено, что ее скорость также пропорциональна функции кислотности Гамметта [40, 41].

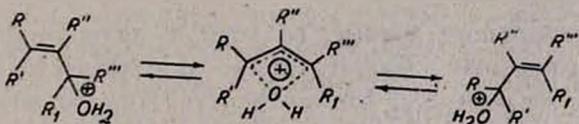
Активирующее действие непредельных функций в α -положении объясняется участием π -орбиталей в переходном состоянии [32]. Часто при изомеризации устанавливается равновесие [42—43], количество

того или иного изомера определяется его термодинамической устойчивостью. Иногда равновесие смещается в сторону образования изомеров, претерпевающих изменения в условиях реакции. Таким примером может служить изомеризация γ -галоген- или γ -алкоксигаллиловых спиртов, которые количественно превращаются в карбонильные соединения [44, 45].

Общепризнано, что аллильные изомеризации, катализируемые кислотами, протекают через промежуточно образующиеся сопряженные кислоты $R-\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$, превращающиеся по S_N2 , S_N2' - или S_N1 -механизмам в конечные продукты. Было установлено, что аналогично S_N1 -реакциям сольволиза бензилгалогенидов электродонорные заместители значительно повышают скорость изомеризации аллиловых спиртов. Специфическое влияние растворителей [24, 38, 46], а также ряд кинетических данных [40, 46] позволяют думать, что переходное состояние имеет полярную природу, а промежуточный продукт — карбкатионный характер. Эти факты противоречат представлениям о протекании реакций по механизму S_N2 (несмотря на ряд фактов, говорящих в его пользу [47]) и указывают на возможность осуществления процесса по S_N1 - или S_N1' -механизмам. Обычно S_N1 переходное состояние представляет собой сольватированный карбкатион,



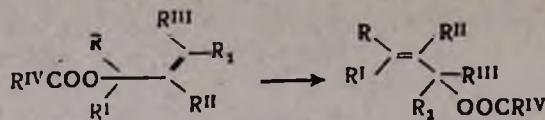
а при S_N1' оно является ионной парой, где мигрирующая молекула воды жестко связана с аллильной системой.



Так, например, было показано, что скорость кислотно-катализируемой изомеризации цис- и транс-5-метил-2-циклогексенолов ниже скорости рацемизации. Установлено, что в обоих случаях реакция внутримолекулярна [48]. Во многих случаях при возможности одновременного протекания внутримолекулярной пропаргильной или аллильной изомеризации превалирует аллильная [33, 34, 52—70]. Следует отметить и интересный вид изомеризации аллиловых спиртов в предельные альдегиды [71—77].

2. Изомеризация аллиловых эфиров (ацилотропия)

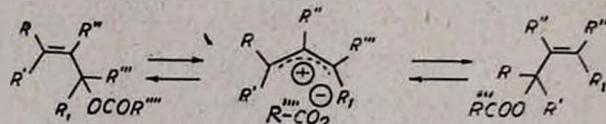
Досконально изученная Бартоном и Ингольдом [78—83] изомеризация аллиловых сложных эфиров является одной из разновидностей ацилотропных перегруппировок.



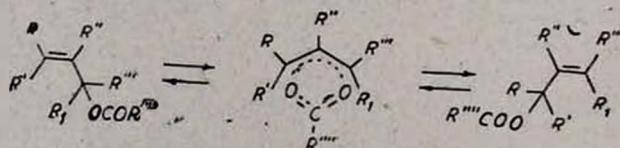
Эти реакции также часто катализируются кислотами [84, 85] и очень часто подвергаются автокатализу [84, 86, 87], однако, по мнению многих авторов, кислотный катализ не является обязательным условием [84, 88, 89].

Накоплен ряд данных относительно структурных воздействий на изомеризацию аллиловых эфиров. Так, например, выяснено, что изомеризация α -или γ -замещенных аллиловых систем протекает только в жестких условиях [90], тогда как в отсутствие заместителей [91] достаточно комнатной температуры. Установлено также, что если изомеризация α -арил- γ -алкилзамещенных аллиловых эфиров протекает при низкой температуре [92], то для изомеризации α, β -диалкил- γ -арилаллиловых эфиров необходимо нагревание до 100° [93]. На легкость изомеризации определенное влияние оказывают и заместители в кислотной части: группы, повышающие устойчивость карбоксилного иона, облегчают реакцию и наоборот [84, 88, 94].

Считается, что S_N1 -механизм вполне удовлетворительно описывает реакции изомеризации сложных эфиров [78—83], о чем свидетельствует ускорение реакции не только структурными особенностями, облегчающими расщепление связи о-алкил, но и полярными растворителями [92, 95, 96].



Однако приведенные данные, по мнению ряда авторов, не могут считаться категоричным доказательством однозначности S_N1 -механизма, т. е. не исключается S_N1' -механизм. Напротив, то, что ионы не ускоряют изомеризацию α -фенил- γ -метилаллилового эфира бензойной кислоты [92], α, γ -диметилаллилового эфира p -нитробензойной кислоты [93] и других аллиловых эфиров [97], их сольволиз [96, 98], а также ряд кинетических и стереохимических данных [89, 94] дают основание предположить, что при катализитических изомеризациях аллиловых эфиров не образуются промежуточные свободные карбониевые ионы и реализуется S_N1' -механизм.



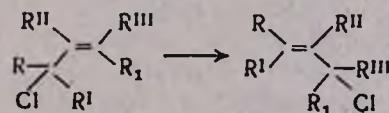
Однако, если считать, что эти реакции не протекают по S_N1 -механизму, невозможно провести строгое разграничение между S_N1' -механизмом и промежуточным образованием ионной пары. Так, Уинстон и

Робинсон [99] не считают однозначным доказательством S_Ni' -механизма факт превращения карбоксильного кислорода в эфирный при изомеризации α -фенилаллилового эфира нитробензойной кислоты [100, 101] и α -фенил- γ -металлилового эфира π -нитробензойной кислоты [102], т. к., по их мнению, это может в равной мере явиться и результатом образования внутренней ионной пары, где конечные продукты получаются вследствие вращения ионов. Об этом говорят и данные об изомеризации α, γ -диметилаллилового эфира π -нитробензойной кислоты с меченным кислородом [93]. Что касается механизма кислотно-катализируемой изомеризации аллиловых эфиров, то предполагается, что образование конечного продукта происходит путем предварительного гетеролиза протонированного сложного эфира [98].

Интересно, что если в нейтральной среде аллиловые сложные эфиры изомеризуются легче, чем соответствующие спирты, то добавление кислоты приводит к выравниванию скоростей этих реакций [25, 85]. По всей вероятности, при кислотном катализе изомеризация аллиловых спиртов и эфиров протекает через одно и то же промежуточное состояние — сольватированный карбониевый ион [98, 103], в противном случае карбонильный кислород должен был облегчить реакцию вследствие увеличения анионотропной подвижности мигрирующей группы. Сообщается, что аллиловые ацетаты подвергаются термической изомеризации в газовой фазе, приводя к образованию изомерных ацетатов. При этом установлено, что переходное состояние носит карбкатионный характер [95]. Установлено, что аллиловые простые эфиры в присутствии серной кислоты также подвергаются изомеризации, приводя к равновесной смеси структурно изомерных соединений [104].

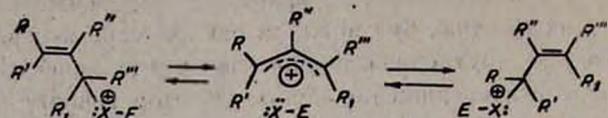
3. Изомеризация аллилгалогенидов (галлотропия)

Не менее интересной и распространенной областью аллильных изомеризаций являются хорошо протекающие в полярных средах изомеризации аллилгалогенидов, катализируемые в основном кислотами типа Льюиса. Так, известно, что протонные кислоты [105—110], соли ряда металлов, в частности, железа [111—113], алюминия [113—118], цинка [119—121], олова [118] и сурьмы [114] успешно катализируют изомеризацию аллилхлоридов.

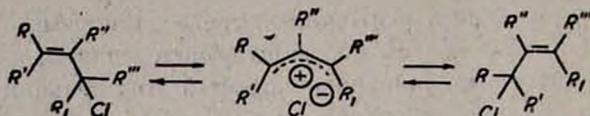


Имеются данные о возможности применения в качестве катализатора серебра и его окиси [22], бромида кальция и этилата натрия [23]. Было установлено, что изомеризация третичных аллилхлоридов проходит и без катализатора при нагревании [124—127], и даже при комнатной температуре [128—132]. Замечено также, что скорость указанной реакции повышается с увеличением ионизирующей способности растворителя, что заставляет думать об ионном механизме [126]. Катализирующее действие кислот Бренстеда и Льюиса объясняется воз-

можностью комплексообразования между галогенпроизводным и кислотным агентом [133], которое способствует гетеролизу галоген-углеродной связи.

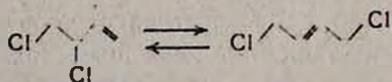


Предполагается, что внутримолекулярные некатализитические изомеризации осуществляются через промежуточное образование ионных пар [1, 2].



Выяснено, что аллилбромиды намного быстрее изомеризуются, чем хлориды. Процесс протекает даже при комнатной температуре, а нагревание, естественно, ускоряет его [134—137]. Подобно хлоридам, изомеризация бромидов катализируется как кислотами [138], так и их смесью с перекисями [139, 140]. Считают, что в последнем случае процесс носит радикальный характер [141—143].

Хорошими катализаторами изомеризации аллилбромидов являются соли одновалентной меди [144—149]. Особый интерес представляет взаимопревращение дихлорбутенов, применяемое в промышленности при синтезе хлоропрена. Так, показано, что 3,4-дихлор-1-бутен в присутствии катализатора Ньюланда с 70—85% выходом превращается в 1,4-дихлор-2-бутен [147].

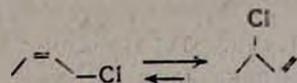


Согласно [148], взаимопревращение дихлорбутенов легко можно осуществить в ректификационных колонках в присутствии хлорной меди, причем количество 3,4-дихлор-1-бутена в смеси можно довести до 99%. Эта реакция катализируется также хлоридами алюминия, цинка и железа; процесс, как правило, экзотермичен [149].

Сообщается о целесообразности проведения изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен в присутствии комплексов хлористой меди или палладия с PhCN [151, 152]. Часто наряду с хлористой медью используется фосфат циркония или синтетический цеолит, при этом выход конечного продукта близок к количественному. Интересное взаимное превращение *цис*- и *транс*-аллиловых хлоридов осуществлено в присутствии бром-аниона [153].

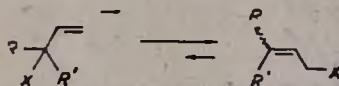
Относительно недавно показано, что в присутствии алюмоиникатов или gumbrin-а изомеризация γ -метилаллилхлорида в α -метилаллилхлорид является обратимым процессом первого порядка, при этом по-

вышение температуры приводит к уменьшению количества второго изомера [154].



Перспективен фотохимический метод изомеризации аллилгалогенидов [155, 156].

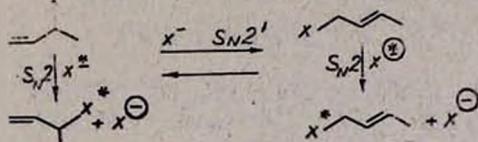
Устанавливющееся при изомеризации аллилгалогенидов равновесие смещено в сторону термодинамически более устойчивого алкена. Поэтому в первично-вторичных или первично-третичных аллилхлоридах [133, 157], а также бромидах [42, 45, 135] равновесие всегда смещено в сторону первичного изомера.



В случае вторично-третичных аллилгалогенидов преобладающим также является изомер с наиболее замещенной двойной связью [158].

Любопытно, что температурный фактор незначительно влияет на равновесие, причем повышение температуры приводит к увеличению количества изомера с незамещенной винильной группой [32]. Если в функционально замещенных аллилгалогенидах функциональная группа является непредельной или ароматической [159] или же атомом галогена [46], то образуется изомер, в котором для функций создается возможность сопряжения с двойной связью.

Хемингсоном и Ингландом [160] сообщается, что катализируемая ионами хлора или брома изомеризация α -и γ -металлилхлоридов в ацетонитриле протекает по S_N2' -механизму, в то время как реакция обмена меченым хлором — по S_N2 .



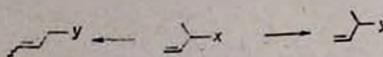
4. Реакции обмена

Несмотря на то, что реакции галоидного обмена являются фактически реакциями замещения-перегруппировки, из-за их формального сходства с реакциями галлотропии они рассматриваются в этом разделе.

Обычно в качестве реакций обмена рассматриваются те превращения, в которых замещающие и замещаемые группы идентичны. В общем, являясь составной частью реакций замещения в аллильных системах, подобные взаимодействия интересны в аспекте изучения механизма и хода аномальных бимолекулярных замещений. Так, де ла Мар, Ингольд и Хьюз [158], используя изотопный метод, создали возмож-

ность для измерения наряду со скоростью изомеризации галоидных аллилов, протекающей по S_N2' -механизму, скорости реакции обмена, которая осуществляется по S_N2 -механизму. Однако здесь определенные затруднения связаны с сопутствующими S_N1 - и S_N1' -реакциями. Тем не менее, ряд авторов показал, что скорость реакции обмена с лигтий бромидом (меченный), протекающей по S_N2' -механизму, в случае γ -металлилбромида в три раза выше, чем в случае α -металлилбромида [135, 161, 162].

В последние годы установлено, что хлориды меди катализируют галоидный обмен в аллилгалогенидах [163—165], причем в случае α -замещенных аллильных галогенидов наблюдается и аномальное замещение.



Исследование влияния различных заместителей на ход реакции показало, что электроакцепторные заместители препятствуют обмену, а электродонорные способствуют. Увеличение числа заместителей оказывает благоприятное влияние на реакцию. Кинетические и термодинамические исследования реакций каталитического обмена показали, что они имеют первый порядок как по реагентам, так и по катализатору [166, 167].

Брауде с сотр. [86], изучая реакции обмена и изомеризации α -фенилаллилового эфира ρ -нитробензойной кислоты в хлорбензоле под действием радиоактивной ρ -нитробензойной кислоты, показали, что при малых концентрациях последней скорость реакции обмена всегда меньше скорости изомеризации, при повышении же концентрации наблюдается увеличение скорости первой реакции. Авторы рассматривают эту реакцию как бимолекулярную, протекающую через циклическое переходное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Dewolfe, W. G. Young, Chem. Rev., 56, 753 (1956).
2. Химия алkenов, под. ред. Патая, Изд. «Химия», 1969, стр. 207, 755.
3. Методы элементоорганической химии. Хлорорганические соединения, под общ. ред. Несмеянова и Кочеткова, Изд. «Наука», М., 1973.
4. R. M. Magid, Tetrah., 36, 1901 (1980).
5. A. Jeferson, F. Scheinmann, Quart. Rev., 1968, 391.
6. H. J. Hausen, R. Shmid, Chem. in Brit., 5, 111 (1969).
7. P. B. D. De La Mare, Molecular Rearrangements (Edited by P. De Mayo) Chap. 2. Interscience. N. Y., 1963.
8. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова, Усп. хим., 29, 1229 (1960).
9. G. Egloff, G. Hull, Chem. Rev., 37, 323 (1945).
10. F. Tilbor, Erdöl und Kohle, 19, 647 (1966); РЖХим, 1967, 3Н126.
11. A. F. Lyle, S. R. Norris, Ind. Eng. Chem., 52, 533 (1960).
12. И. П. Цукерваниш, Усп. хим., 26, 1036 (1957).
13. О. Н. Цветков, К. Д. Коренев, Н. М. Караваев, С. А. Дмитриев, Хим. пром., 1966, 243, 322.
14. R. M. Roberts, Chem. Eng. News., 43, 96 (1965).
15. С. К. Варданетян, Канд. дисс., Ереван, 1970, стр. 152.

16. И. П. Цукерваник, в сб. «Химия в Узбекистане», Изд. «Наука» Узб. ССР, 1985, 8.
17. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», М., 1967.
18. Ш. О. Бадакян, М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Арм. хим. ж., 33, 38 (1980).
19. Ш. О. Бадакян, М. С. Саргсян, С. К. Варданетян, Арм. хим. ж., 33, 130 (1980).
20. E. A. Braude, Ann. Rep. Chem. Soc., 48, 414 (1949).
21. E. A. Braude, Quart. Rev., 1950, 404.
22. E. A. Braude, P. H. Gore, Nature, 173, 1091 (1954).
23. Пат. США 3355505 (1967); C. A. 68, 49041 (1968).
24. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1948, 1982.
25. E. A. Braude, Ind. (London), 1953, 239.
26. G. A. Brenton, J. A. Porker, Chem. Ind. (London), 1958, 1516.
27. Пат. США 2373956 (1945); C. A. 42, 4195 (1945).
28. Пат. США 2435078 (1948); C. A. 42, 4195 (1948).
29. W. G. Young, K. Nozaki, R. Warner, J. Am. Chem. Soc., 61, 2564 (1939).
30. И. Н. Назаров, И. Н. Азербаев, В. Н. Ракчеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 419.
31. J. D. Roberts, W. G. Young, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 64, 2157 (1942).
32. E. A. Braude, J. A. Coles, E. A. Evans, C. Y. Timmons, Nature, 177, 1167 (1956).
33. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1946, 122.
34. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1948, 128.
35. A. Valeur, H. Luce, Bull. Soc. Chim. France, 1920, 611.
36. К. К. Ингольд. Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
37. E. A. Braude, C. J. Timmons, J. Chem. Soc., 1953, 3138.
38. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1947, 1096.
39. E. A. Braude, E. R. H. Jones, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1948, 396.
40. H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).
41. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940.
42. E. A. Braude, E. S. Waught, J. Chem. Soc., 1953, 419.
43. E. A. Braude, P. H. Gore, J. Chem. Soc., 1959, 41.
44. M. Julia, Bull. Soc. Chim. France, 1951, 13.
45. J. F. Arens, D. A. van Dorp, Rec. Trav. Chim., 67, 973 (1948).
46. B. Gutbezahl, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 75, 565 (1953).
47. J. F. Bennett, J. Am. Chem. Soc., 83, 4956 (1961).
48. H. L. Goering, R. R. Josepson, Ibid., J. Am. Chem. Soc., 84, 2779 (1962).
49. E. R. H. Jones, J. T. McCombie, J. Chem. Soc., 1943, 261.
50. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1943, 264.
51. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1943, 268.
52. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, J. J. Melomble, J. Chem. Soc., 1944, 134.
53. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1944, 140.
54. J. Cymerman, I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1945, 90.
55. J. Cymerman, I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 500.
56. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, D. G. Lewis, R. W. Richardson, B. D. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 742.
57. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, D. G. Lewis, R. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 2023.
58. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. V. Richardson, J. Chem. Soc., 1949, 287.
59. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, P. Smith, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 54.
60. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1944, 436.
61. E. A. Braude, J. Chem. Soc., 1944, 443.
62. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1944, 136.
63. J. B. Toogood, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 3123.
64. T. Bruun, I. M. Hellbron, B. C. I. Weedon, R. J. Woods, J. Chem. Soc., 1950, 633.
65. M. M. Lesplau, Lombard, Bull. Soc., Chim. France, 1935, 369.
66. J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jonson, T. Walver, J. Chem. Soc., 1052, 1094.
67. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, ЖОХ, 20, 1107 (1950).

68. E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 937.
69. Б. М. Гаврилов, Е. Н. Звонкова, Р. П. Евстигнеева, ЖОрХ, 7, 1783 (1971).
70. Т. П. Черныш, Е. Г. Корешкова, А. Л. Мельникова, Г. И. Самохвалов, Хим.-фарм. ж., 8, 37 (1974).
71. Пат. Франции 2072544 (1973); С. А., 75, 48432 (1971).
72. Пат. ФРГ 1959776 (1971); С. А. 75, 48432 (1971).
73. Пат. ФРГ 1959780 (1971); С. А. 75, 88119 (1971).
74. R. Paul, Bull. Soc. Chim. France, 1941, 507.
75. Н. М. Морлян, А. Г. Мурадян, Г. А. Егизарян, А. К. Товмасян, Авт. свид. СССР № 533586 (1976), Бюлл. изобр. № 40 (1976).
76. В. М. Поляков, С. М. Данов, И. В. Бодриков, Хим. пром., 1972, 743.
77. J. U. Strauss, P. W. Ford, Tetrah. Lett., 1975, 2917.
78. H. Burton, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1928, 901.
79. H. Burton, J. Chem. Soc., 1928, 1650.
80. H. Burton, J. Chem. Soc., 1929, 455.
81. H. Burton, J. Chem. Soc., 1930, 249.
82. H. Burton, J. Chem. Soc., 1931, 759.
83. H. Burton, J. Chem. Soc., 1934, 1268.
84. E. A. Braude, D. W. Turner, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1958, 2396.
85. E. A. Braude, J. Chem. Soc., 1948, 794.
86. E. A. Braude, D. W. Turner, E. S. Waight, Nature, 173, 863 (1954).
87. J. Melsheimer, W. Schmidt, G. Schäfer, Ann., 501, 131 (1953).
88. Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1958, 4318.
89. H. L. Goerling, J. P. Blanchard, E. F. Silversmith, J. Am. Chem. Soc., 76, 5409 (1954).
90. C. S. Marvel, N. O. Brace, J. Am. Chem. Soc., 70, 1775 (1948).
91. W. G. Young, I. D. Webb, J. Am. Chem. Soc., 73, 780 (1951).
92. R. A. Sneed, J. Am. Chem. Soc., 82, 4261 (1960).
93. H. L. Goerling, M. M. Pombo, J. Am. Chem. Soc., 82, 2515 (1960).
94. Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1958, 4323.
95. H. L. Goerling, R. W. Greiner, J. Am. Chem. Soc., 79, 3464 (1957).
96. H. L. Goerling, E. F. Silversmith, J. Am. Chem. Soc., 77, 1129 (1955).
97. R. A. Sneed, J. Am. Chem. Soc., 82, 4261 (1960).
98. H. L. Goerling, E. F. Silversmith, J. Am. Chem. Soc., 77, 6249 (1955).
99. S. Winsteln, G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 80, 169 (1958).
100. E. A. Braude, D. W. Turner, J. Chem. Soc., 1958, 2404.
101. E. A. Braude, D. W. Turner, Chem. Ind., 1955, 1223.
102. H. L. Goerling, Record Chem. Progr., 21, 209 (1960).
103. J. Pocker, Proc. Chem. Soc., 1959, 226.
104. I. Elphimoff-Felkin, J. Huet, Tetrah. Lett., 1936, 1933.
105. Ch. C. Prince, H. D. Marshall, J. Org. Chem., 8, 532 (1943).
106. G. Valkanas, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1959, 2720.
107. W. H. Cerothers, G. I. Berchet, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932).
108. J. R. Shelton, L. H. Lee, J. Org. Chem., 23, 1876 (1958).
109. M. P. van Romburgh, Bull. Soc. Chim. France, 1981, 549.
110. R. Rambaud, Bull. Soc. Chim., 1934, 1317.
111. L. F. Hatch, S. S. Nesbitt, J. Am. Chem. Soc., 72, 727 (1950).
112. M. G. Ettlinger, J. E. Hodgkins, J. Am. Chem. Soc., 77, 1831 (1953).
113. Пат. Англии 569719 (1945); С. А., 41, 6273 (1947).
114. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН СССР, 113, 828 (1957).
115. A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, V. N. Kost, Tetrah. Lett., 1957, 241.
116. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН СССР, 78, 717 (1951).
117. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1953, 3371.
118. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 427.
119. W. S. Emerson, G. F. Deebel, R. J. Longley, J. Org. Chem., 14, 696 (1949).
120. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 19, 1179 (1949).
121. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 773 (1952).

122. A. Kirrmann, Pacaud et Dosque, Bull. Soc. Chim. France, 1934, 860.
123. R. Y. Mixer, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 78, 3379 (1956).
124. A. J. Ultée, J. Chem. Soc., 1948, 530.
125. L. F. Hatch, G. F. Journeay, J. Am. Chem. Soc., 75, 3712 (1953).
126. D. Barnard, L. Bateman, A. J. Harding, H. P. Koch, N. Sheppard, G. B. R. M. Sutherland, J. Chem. Soc., 1950, 915.
127. К. В. Лэйтс, ЖОХ, 28, 3096 (1958).
128. А. Н. Пудовик, Н. А. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
129. И. Н. Назаров, И. Н. Азарбаев, В. Н. Ракчеева, ЖОХ, 18, 656 (1948).
130. И. Н. Назаров, И. Н. Азарбаев, ЖОХ, 18, 414 (1948).
131. G. Valkanas, E. S. Waught, J. Chem. Soc., 1959, 2720.
132. E. S. Waught, M. Weinsteck, Proc. Chem. Soc., 1961, 334.
133. M. S. Kharasch, J. Kritchevsky, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 2, 489 (1937).
134. J. K. Muskat, H. E. Northrup, J. Am. Chem. Soc., 52, 4043 (1930).
135. S. Winstein, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 58, 104 (1936).
136. H. van Risseghem, B. Gredy, Compt. rend., 202, 489 (1936).
137. E. H. Farmer, C. D. Lawrence, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., 1928, 729.
138. W. G. Young, J. F. Lane, J. Am. Chem. Soc., 59, 2051 (1937).
139. M. S. Kharasch, E. T. Margolts, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 1, 393 (1936).
140. W. G. Young, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 62, 311 (1940).
141. Ю. А. Трегер, Р. М. Флид, Л. В. Антонова, С. С. Спектор, ЖФХ, 39, 2831 (1965).
142. T. J. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 86, 2235 (1964).
143. C. Prevost, P. Miglnac, M. Francis, Compt. rend., 262C, 488 (1966).
144. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).
145. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, ЖОХ, 27, 1805 (1957).
146. J. Lecocq, Buiu-Hoi, Compt. rend., 224, 658 (1947).
147. С. В. Антишuler, Р. М. Флид, А. А. Энглин, Нефтехим., 11, 440 (1971).
148. Пат. Германия 1802385 (1969); С. А., 72, 42726 (1970).
149. Пат. Германия 1108206 (1958); С. А., 56, 326 (1962).
150. Пат. Германия 1918067 (1968); С. А., 72, 12058 (1970).
151. Пат. Франции 1512817 (1968); С. А., 16, 71290 (1969).
152. Пат. Японии 7108281 (1971); С. А., 75, 5210 (1971).
153. J. W. Crump, J. Org. Chem., 28, 953 (1963).
154. В. М. Поляков, С. М. Данов, И. В. Бодриков, Химия и химическая технология, 1969, 208.
155. P. J. Abell, P. K. Adolf, J. Chim. Kinet., 1, 499 (1969).
156. E. B. Whipple, J. Chem. Phys., 35, 1039 (1961).
157. А. Н. Нудольин, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 321.
158. P. B. D. De la Mare, B. D. England, L. Fowden, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chim. Phys., 45, 232 (1948).
159. G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc., 75, 4119 (1953).
160. J. A. Hemingson, B. D. England, J. Chem. Soc., 1771B, 1347.
161. B. D. England, E. D. Hughes, Nature, 168, 1002 (1951).
162. B. D. England, J. Chem. Soc., 1955, 1615.
163. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, С. М. Габриелян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 10, 1122 (1974).
164. А. Г. Мурадян, С. М. Габриелян, Н. М. Морлян, М. К. Мардоян, Ш. О. Баданян, Промышленность Армении, № 11, 21 (1973).
165. А. Г. Мурадян, С. М. Габриелян, Н. М. Морлян, Авт. свид. СССР № 350777 (1972); Бюлл. изобр. № 27 (1972).
166. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, Н. М. Бейлерян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 772 (1975).
167. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, Н. М. Бейлерян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 883 (1975).

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТИЛНИТРАТА К 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН, и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VI 1984

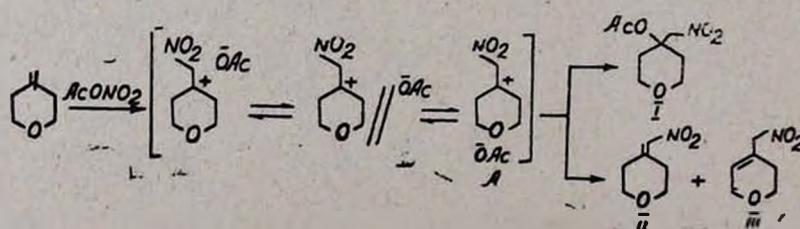
Изучено взаимодействие 4-метиленететрагидропирана с ацетилнитратом, приводящее к продуктам присоединения и еновой реакции. Показано, что полученные нитросоединения являются удобными синтетическими для синтеза различных соединений тетрагидро- и дигидропиранового ряда.

Библ. список 8.

Успехи химии 4-метиленететрагидропирана (МТГП) последних лет [1—3], в том числе синтез лимонной кислоты [4], позволили нам продолжить поиски по разработке новых перспективных полупродуктов на основе этого многотоннажного отхода производства.

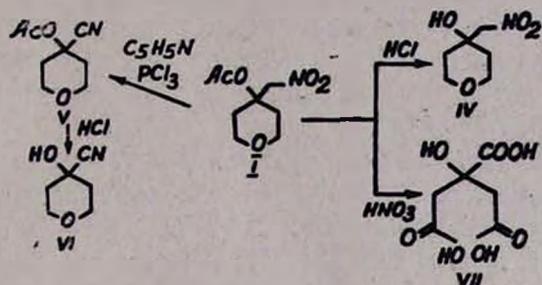
Нами установлено, что МТГП, аналогично другим олефинам [5], легко реагирует с ацетилнитратом. При этом наряду с аддуктом—4-ацетокси-4-нитрометилтетрагидропираном (I)—получаются также продукты еновой реакции—4-нитрометилентетрагидропиран (II) и 4-нитрометил-5,6-дигидро-2Н-пиран (III). Соотношение аддукта I и еновых продуктов II, III зависит от условий проведения реакции: при низких температурах ($-20 \div 0^\circ$) в основном образуется аддукт, при повышении же температуры реакция становится нерегиоселективной. Как показывает анализ ГЖХ и ПМР спектроскопических данных, соотношение еновых продуктов почти не зависит от температуры реакции ($II : III \approx 1 : 2$).

Эти факты говорят, по-видимому, о том, что на первой стадии реакции образуется 4-нитрометил-4-тетрагидропирианильный карбокатион (A), который при низкой температуре в основном реагирует с ацетатным анионом, а при повышении температуры, как и следовало ожидать, проявляет склонность к депротонированию. Постоянство соотношения II и III могло быть следствием того, что в депротонировании при различных температурах участвует один и тот же (или почти один и тот же) тип катионо-идной частицы (либо карбокатион, либо одна из ионных пар). Косвенным подтверждением этого вывода является тот факт, что тетрагидропирианильные карбокатионы, генерированные различными путями, приводят к разному соотношению дигидропиранов [6].

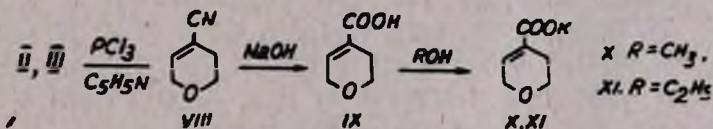


Нитроацетат I, как и еновые продукты II, III, могут служить удобными синтонами для получения различных соединений тетрагидро- и дигидропиранового рядов.

Так, при гидролизе I конц. соляной кислотой образуется 4-гидрокси-4-нитрометилтетрагидропиран (IV), а при взаимодействии с треххлористым фосфором—4-ацетокси-4-цианотетрагидропиран (V). Последний кислотным гидролизом переведен в 4-гидрокси-4-цианотетрагидропиран (VI). Окисление I по [4] приводит к образованию лимонной кислоты (VII) с выходом 80%.



Попытки изомеризовать смесь непредельных нитросоединений II, III с целью получения какого-либо изомера в чистом виде не увенчались успехом. Однако было показано, что эту смесь можно использовать для получения 4-циано-5,6-дигидро-2Н-пирана (VIII) при взаимодействии ее с треххлористым фосфором в пиридине. Нитрил VIII является ключевым соединением для получения кислоты IX и сложных эфиров X, XI дигидропиранового ряда.



Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц с внутренним стандартом ТМС. И ЖХ анализы проводили на хроматографе «Хром-4» с катарометром. Газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, температура 120—200°, колонка—апиезон 15% на хроматоне N-AW-HDMCS $l=2$ м, $d=3$ мм.

Взаимодействие 4-метилентетрагидропирана с ацетилнитратом. а. К 102 г (1,0 моля) уксусного ангидрида при 20° по каплям прибавляют 11 г (0,12 моля) 70% азотной кислоты. К полученному раствору при —20° медленно прибавляют 9,8 г (0,1 моля) МТГП и перемешивают 1 ч без охлаждения. После удаления уксусного ангидрида и уксусной кислоты остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,9 г (20%) смеси изомеров II (66%) и III (34%), перегнавшейся при 80—90°/3 мм, N_D^{20} 1,4905. Найдено %: С 50,21; Н 6,80; N 9,60. $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$. Вычислено %:

С 50,35; Н 6,39; N 9,79. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1350, 1520 (NO_2), 1600, 1635 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д. : 5,95 м ($\text{CH}=\text{}$), 4,82 уш. с (CH_2NO_2), 4,1 м ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$), 3,72 т ($J=6$ Гц, OCH_2CH_2), 6,93 м ($=\text{CHNO}_2$), 1,9—2,4 м (OCH_2CH_2). Получают также 14,2 г (70%) 4-ацетокси-4-нитрометилтетрагидропирана (I), т. кип. 117—121°/3 мм , т. пл. 62° (из эфира). Найдено %: С 47,21; Н 6,87; N 6,58. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 47,29; Н 6,40 N 6,89. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1375, 1550 (NO_2), 1750 (CO). ПМР спектр, δ , м. д. : 1,92 с (3Н, CH_3), 1,7—2,15 м (4Н, CH_2CCH_2), 3,45—3,75 м (4Н, CH_2OCH_2), 4,83 с (2Н, CH_2NO_2).

б. Аналогичным образом из 9,8 г (0,1 моля) МТГП при 0° получают 4,3 г (30%) смеси II (33%) и III (67%) и 11,2 г (55%) I.

в. Аналогично из 9,8 г (0,1 моля) МТГП при 20° получают 5,7 г (40%) смеси II (31%) и III (69%) и 8,1 г (40%) I.

4-Гидрокси-4-нитрометилтетрагидропиран (IV). Смесь 5 г (0,025 моля) I и 25 мл 36% соляной кислоты перемешивают при 50° 60 ч. После удаления соляной кислоты получают 3,3 г (82%) IV, т. пл. 110°. Найдено %: С 44,50; Н 6,90; N 8,95. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Вычислено %: С 44,72; Н 6,83; N 8,67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1375, 1560 (NO_2), 3250—3330 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д. : 1,33—1,6 м (4Н, CH_2CCH_2), 3,37—3,61 м (4Н, CH_2OCH_2), 3,95 уш. с (1Н, OH), 4,4 с (2Н, CH_2NO_2).

4-Ацетокси-4-цианотетрагидропиран (V). К смеси 10 г (0,05 моля) I и 90 г сухого пиридина при 20° по каплям прибавляют 2,8 г (0,02 моля) треххлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают при 50° 5 ч. При 0° подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,9 г (70%) V, т. кип. 89—90°/3 мм , n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 1,1521. Найдено %: С 56,47; Н 6,83; N 7,70. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 56,80; Н 6,50; N 8,20. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1755 (CO). ПМР спектр, δ , м. д. : 2,05 с (3Н, CH_3), 1,9—2,3 м (4Н, CH_2CCH_2), 3,55—3,85 м (4Н, CH_2OCH_2).

4-Гидрокси-4-цианотетрагидропиран (VI). Смесь 7,4 г (0,044 моля) V и 50 мл 5% соляной кислоты нагревают при 50° 6 ч. Затем отгоняют основное количество воды, остаток экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,5 г (63%) VI, т. кип. 112—115°/4 мм , т. пл. 36°. Найдено %: С 56,80; Н 7,10; N 11,50 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Вычислено %: С 56,68; Н 7,08; N 11,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3100—3550 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д. : 1,55—2,15 м (4Н, CH_2CCH_2), 3,5—4,0 м (4Н, CH_2OCH_2), 4,4 с (1Н, OH).

Лимонная кислота (VII). 30 мл 65% азотной кислоты нагревают до 45—50°, прибавляют 0,1 г I и после того как начинается выделение окислов азота реакционную смесь охлаждают и при 30° по порциям добавляют 5,9 г (всего 0,03 моля) I. Затем температуру постепенно доводят до 70° и при этой температуре перемешивают 16 ч. После удаления азотной кислоты получают 4,6 г (80%) VII, т. пл. 153° [7]. ПМР спектр, δ , м. д. : 2,88 с, 2,90 с (CH_2).

4-Циано-5,6-дигидро-2Н-пиран (VIII). К смеси 15 г (0,12 моля) II, III и 100 мл сухого пиридина при 20° по каплям прибавляют 5,6 г (0,04 моля) треххлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают при 50° 5 ч, подкисляют при 0° соляной кислотой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,3 г (61%) VIII, т. кип. 55—56°/3 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 1,0855. Найдено %: С 66,10; Н 6,54; N 12,39. С₆H₇NO. Вычислено %: С 66,05; Н 6,42; N 12,84. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1635 (C=C), 2235 (C≡N). ПМР спектр δ, м. д.: 1,9—2,4 м 2H, OCH₂CH₃, 3,72 т (2H, OCH₂CH₃), 4,15 м (2H, OCH₂CH)=, 6,6 м (1H, CH=).

4-Карбокси-5,6-дигидро-2Н-пиран (IX). К раствору 6,0 г (0,15 моля) 5% раствора едкого калия при 20° прибавляют 5,5 г (0,05 моля) VIII. Реакционную смесь нагревают при 50° до прекращения выделения аммиака, подкисляют соляной кислотой и отгоняют воду досуха. Остаток несколько раз промывают ацетоном, ацетоновый раствор сушат сульфатом магния и после отгонки ацетона и высушивания остатка получают 5,3 г (83%) IX, т. пл. 142° (из воды) [8].

Взаимодействие 4-карбокси-5,6-дигидро-2Н-пирана (IX) со спиртами. а. Смесь 1,9 г (0,015 моля) IX, 20 мл метанола и 0,1 мл серной кислоты кипятят 5 ч, отгоняют метанол, нейтрализуют раствором поваренной соли, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,5 г (71%) 4-карбометокси-5,6-дигидро-2Н-пирана (X), т. кип. 90—91°/12 мм, n_D^{20} 1,4689, d_4^{20} 1,1529. Найдено %: С 58,41; Н 6,90. С₇H₁₀O₃. Вычислено %: С 59,15; Н 7,04. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1640 (C=C), 1710 (CO). ПМР спектр, δ, м. д.: 2,05—2,45 м (2H, OCH₂CH₃), 3,7 с (3H, CH₃), 3,55—3,8 м (2H, OCH₂CH₃), 4,05—4,25 м (2H, OCH₂CH=), 6,75—6,95 м (1H, =CH),

б. Аналогично из 3 г (0,023 моля) IX и этилового спирта получают 1,5 г (42%) 4-карбетокси-5,6-дигидро-2Н-пирана XI, т. кип. 79°/2 мм, n_D^{20} 1,4685, d_4^{20} 1,1485. Найдено %: С 61,55; Н 7,69. С₈H₁₂O₃. Вычислено %: С 61,12; Н 7,81. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1715 (CO), 1650 (C=C).

ԱԶԵՏԻԼԵՏՐԱՏԻ ՄԻԱՅՈՒՄԸ 4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻՆ ԵՎ
ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓԱԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Մ. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլենտետրահիդրոպիրանի և ացետիլնիտրատի փոխազդեցովթյունը, որը բերում է միացման և ենային ռեակցիաների արգասիքների առաջացմանը:

Ցույց է տրված, որ ստացված արգասիքները հանդիսանում են հարմար ելանյութեր տետրահիդրո-և դիհիդրոպիրանային շարքի միացովյունների սինթեզի համար:

ADDITION OF ACETYLNITRATE TO 4-METHYLENE-TETRAHYDROPYRAN AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF THE ADDUCTS THUS OBTAINED

M. S. SARGSIAN, S. A. MKRTUMIAN and A. A. GUEVORKIAN

The interaction between 4-methylenetetrahydropyran and acetyl-nitrate leading to the formation of addition and enic reaction products has been investigated. It has been shown that the products thus obtained are suitable starting materials for the synthesis of compounds of tetrahydropyran and dihydropyran series.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, А. И. Дворянчиков, Арм. хим. ж., 36, 296 (1983).
2. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанян, А. С. Аракелян, Г. А. Паносян, ХГС, 8, 1025 (1981).
3. У. Г. Ибатуллин, Д. Я. Мухаметова, С. А. Васильева, Р. Ф. Талипов, Л. В. Сюрина, М. Г. Сафаров, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, 9, 2114 (1982).
4. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, М. С. Саргсян, К. П. Петросян, С. А. Мкртумян, ХГС, 7, 891 (1983).
5. Химия нитро- и нитрозогрупп, т. I, пер. с англ., Изд. «Мир», М., 1972, стр. 234.
6. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Н. М. Хизанян, Арм. хим. ж., 30, 743 (1977).
7. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. 1, стр. 557.
8. М. С. Саргсян, С. А. Мкртумян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 38, 129 (1985).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 498—502 (1985 г.)

УДК 547.772 : 678.674 : 678.675

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИПИРАЗОЛИДОВ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Г. В. АСРАТЯН, А. Х. МАХМУДЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1985

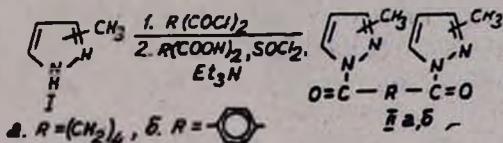
Ди-3(5)-метилпиразолиды адипиновой и терефталевой кислот использованы в качестве сомономеров в реакциях полiamидирования и полиэтерификации. Изучены свойства образующихся полимеров.

Библ. ссылок 4.

Для получения полiamидов и полиэфиров часто используют дигалогенангидриды дикарбоновых кислот. Однако гидролитическая неустойчивость и токсичность накладывают определенные ограничения на их использование, а применение акцепторов выделяющейся при поликонденсации кислоты усложняет технологию процесса. Было показано [1, 2], что полiamидирование с успехом можно осуществлять, используя вместо хлорангидридов дикислот их диазолиды, в частности, днимидазолиды и дитриазолиды. С целью изучения влияния природы

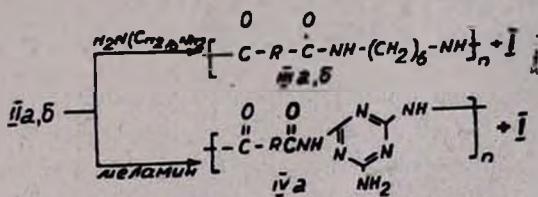
азола на реакции полиямидирования и полиэтерификации и расширения области применения нового метода синтеза нами осуществлена поликонденсация диамидов адипиновой и терефталевой кислот на основе технически доступного 3(5)-метилпирацола [3] с диаминами и диолами. Установлены оптимальные условия реакции и изучены свойства образующихся полимеров.

Синтез ди-3(5)-метилпиразолидов адипиновой и терефталевой кислот (IIa, б) осуществляли взаимодействием дихлорангидридов соответствующих кислот или же самих кислот в присутствии SOCl_2 с 3(5)-метилпиразолом (I), причем акцептором HCl в первом случае является избыток 3(5)-метилпиразола.



Дипиразолиды IIa, б представляют собой кристаллические вещества, плавящиеся в узком интервале температур, однако, по всей вероятности, они являются смесью 1,3- и 1,5-изомерных пиразолов.

Благодаря своей высокой реакционной способности по отношению к нуклеофилам II_{a,b} довольно легко взаимодействуют с гексаметилендиамином в среде диметилформамида (ДМФА) и меламином в расщеплении, приводя к полнамидам III и IV;

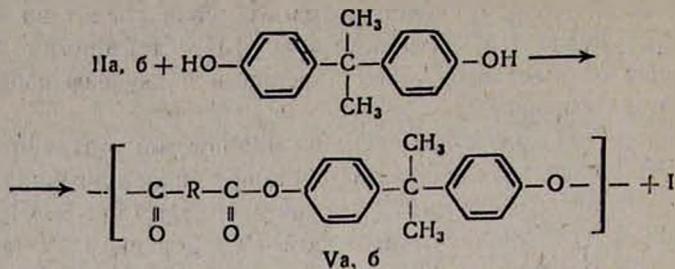


В процессе синтеза освобождается 3(5)-метилпиразол (I). Полиамиды III_a, б, представляющие собой мелкодисперсные порошки, самоизвестно выпадают в осадок. Приведенная вязкость 0,5% раствора III_a в 85% муравьиной кислоте составляет 0,35 (мол. м. 5,90·10³), а III_б в 95% H₂SO₄—0,13. Одним из интересных свойств полученных олигоамидов является то, что при последующей твердофазной термической поликонденсации происходит нарастание степени их полимеризации. Так, при нагревании III_a, б при 200° в инертной атмосфере (азот) в вакууме в течение 4 ч соответствующие значения приведенной вязкости для III_a повышаются до 0,60 (мол. м. 12,60·10³), для III_б—до 0,22.

Интересно отметить, что меламин в реакции полиамидирования выступает как бифункциональный мономер, и полученный полиамид IVa растворим в муравьиной кислоте.

Далее было показано, что II а, б в условиях высокотемпературной поликонденсации взаимодействует с 2,2-бис(п-оксифенил)пропаном

(диан), образуя полиэфиры адипиновой (Va) и терефталевой (Vb) кислот.



Реакцию проводили в вакууме, в токе инертного газа для удаления выделяющегося 3(5)-метилпиразола. Характеристическая вязкость Va в ацетоне равна 0,83. Температуры начала разложения, определенные из данных термогравиметрического анализа, составляют 300° для Va и 400° для Vb.

Состав и строение полученных продуктов установлены данными элементного анализа и ИК спектроскопии.

Экспериментальная часть

Приведенная и характеристическая вязкости определены в соответствующих растворителях при $20 \pm 0,05^\circ$ в вискозиметре Уббелоде. Молекулярные массы (мол. м.) полиамидов определены по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, коэффициенты K и α взяты из [4]. ДТА проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) на воздухе, скорость нагрева 10°/мин, масса образцов 50—90 мг. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20.

Ди-3(5)-метилпиразолид адипиновой кислоты (IIa). а. К раствору 32,8 г (0,4 моля) I в 40 мл ац. бензола при перемешивании и охлаждении до 0—5° добавляют 18,3 г (0,1 моля) дихлорангидрида адипиновой кислоты так, чтобы температура смеси не превышала 25°. По окончании экзотермии смесь нагревают при 80° 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой для освобождения от гидрохлорида I и сушат при 60° в вакууме (10 мм рт ст). Получают 22 г (80%) IIa с т. пл. 154° (из ац. бензола). Найдено %: N 19,65. C₁₄H₁₈N₄O₂. Вычислено %: N 20,43. б. К раствору 16,1 г (0,11 моля) адипиновой кислоты, 18,4 г (0,22 моля) I, 23,0 г (0,22 моля) триэтиламина в 150 мл ац. эфира при перемешивании по каплям добавляют 39,2 г (0,33 моля) хлористого тионила так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. По окончании экзотермии смесь нагревают до кипения 5 ч. После удаления эфира к остатку прибавляют 200 мл воды и перемешивают до полного растворения гидрохлорида триэтиламина. Осадок отфильтровывают и сушат в вакууме, как указано выше. Получают 16 г (58%) IIa с т. пл. 153—154° (из ац. бензола).

Ди-3-(5)-метилпиразолид терефталевой кислоты (IIb). Аналогично из 32,8 г (0,4 моля) I и 20,3 г (0,1 моля) дихлорангидрида терефталевой кислоты получают 22,0 г (75%) IIb с т. пл. 157° (из ац. бензола). Найдено %: N 18,60. C₁₆H₁₄N₄O₂. Вычислено %: N 19,03.

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (IIIa). К раствору 9,86 г (0,036 моля) IIa в 70 мл ДМФА при 90° прибавляют раствор 4,17 г (0,036 моля) гексаметилендиамина в 10 мл ДМФА. Сразу же наблюдается выпадение полимера белого цвета. Осадок отфильтровывают, промывают диметилформамидом, затем эфиром и сушат в вакууме. Выход ~100%, т. пл. 240°. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1680 (амид I).

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида терефталевой кислоты с гексаметилендиамином (IIIb). Аналогично из 10,58 г (0,036 моля) IIb, 4,17 г (0,036 моля) гексаметилендиамина в 50 мл ДМФА при 50° образуется ~100% IIIb с т. пл. 310°. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1680 (амид I).

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида адипиновой кислоты с меламином (IVa). Смесь 1,64 г (0,013 моля) меламина, 3,56 г (0,013 моля) IIa нагревают в колбе Клайзена в вакууме 170 мм рт ст при 180—200° 3 ч до окончания перегонки I. Образовавшийся розовый полимер промывают горячей водой, сушат, растворяют в муравьиной кислоте, осаждают эфиром. Получают ~90% IVa с т. пл. 255°. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1680 (амид I).

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида адипиновой кислоты с 2,2-бис(*n*-оксифенил)пропаном (IVa). Предварительно перемешивают 8,2 г (0,03 моля) IIa с 6,8 г (0,03 моля) диана, помещают в колбу Клайзена и в токе азота нагревают смесь при 150° в вакууме 1 мм рт ст до тех пор, пока перегонится теоретически рассчитанное количество I (4,9 г). Образовавшийся стекловидный полимер растворяют в ацетоне и выливают в петролейный эфир. Выпавший осадок отфильтровывают, многократно промывают петролейным эфиром, затем сушат. Получают ~80% порошкообразного полиэфира Va с т. разм. 90—104°.

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида терефталевой кислоты с дианом (Vb). Аналогично предыдущему опыту из 7,6 г (0,025 моля) IIb и 5,7 г (0,025 моля) диана получают 55% Vb, который многократно промывают ацетоном и сушат в вакууме, т. разм. 318—328°. ИК спектры для Va и Vb, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1730.

ՊՈԼԻԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՊՈԼԻԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՐԿՀԻՄՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԴԻՊԻՐԱԶՈԼԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄՐԱՅԻՆ, Ա. Խ. ՄԱՀՄՈՒՅՅԱՆ,
Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑԱՎՅԱՆ

Աղիպինային և տերեֆթալային թթուների դի-3(5)-մեթիլպիրազոլիդներն օգտագործված են որպես համամուռմերներ պոլիամիդների և պոլիէսթերների ստացման ռեակցիաներում:

Աստամասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները:

SYNTHESIS OF POLYAMIDES AND POLYESTERS ON THE BASIS OF DIPYRAZOLIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS

A. S. POGHOSSIAN, G. A. ELIASIAN, G. V. HASRATIAN,
A. Kh. MAKHMUDIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

Di-3/5-Methylpyrazolides of adipic and terephthalic acids have been used as comonomers in polyamidation and polyesterification reactions. The properties of the polymers thus obtained have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Staab, Chem. Ber., 90, 1326 (1957).
2. F. Науапо, Н. Комото, J. Polym. Sci., A-1, № 10, 1260 (1972).
3. Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 37, 153 (1984).
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 328.

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 502—507 (1985 г.)

УДК 541.115 : 547.314.2'361.2

ФЛЕГМАТИЗАЦИЯ И ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Э. Т. ПОГОСЯН, В. А. МУРАДЯН и С. Г. ГРИГОРЯН
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 8 IV 1985

На основании сравнения экспериментально найденных количеств добавок, флегматизирующих экзотермическую реакцию полимеризации винилацетилена, с теоретически рассчитанными, определена критическая тепл沫емкость смеси винилацетилена с различными добавками органических соединений, равная 66 кал/моль. град, выше которой не имеет места взрывной распад винилацетилена.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 14.

Экзотермический процесс полимеризации винилацетилена (ВА) на производстве часто приводит к авариям, нередко сопровождающимся взрывом. Исходя из вышесказанного возникла необходимость систематического исследования происходящих процессов [1, 2] для обеспечения безопасного ведения технологических процессов, связанных с синтезом и дальнейшей переработкой ВА [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования флегматизирующего и ингибирующего действий органических соединений на взрывную реакцию термической полимеризации ВА.

Для торможения как реакции полимеризации, так и связанного с нею разложения ВА, в качестве флегматизаторов использованы ароматические соединения, а ингибиторов—органические кислоты, альдегиды и спирты. В качестве первых исследовались ксиол, толуол и бен-

зол. Выбор этих веществ обусловлен их широким применением в условиях производства в качестве абсорбентов [4], а также разбавителей при транспортировке.

Опытные данные показали (табл. и рис. 1), что добавление ароматических соединений к ВА значительно повышает температуру разложения смеси. При этом ксиол как вещество, обладающее наибольшей теплоемкостью (43,8 кал/моль·град), повышает температуру разложения ВА больше, чем толуол (39,7 кал/моль·град) и бензол (32,6 кал/моль·град).

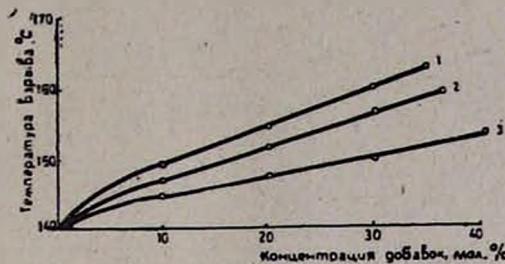


Рис. 1. Зависимость температуры взрыва смеси (винилацетилен-ароматические соединения) от мольной концентрации добавок: 1 — ксиол, 2 — толуол, 3 — бензол.

В предвзрывном периоде при граничных условиях, когда количество выделенного тепла больше или равно теплопоглощению, для бимолекулярной реакции, в условиях, близких к адиабатическим, справедливо уравнение [5]

$$\frac{Qa}{cT_0} > \frac{3RT_0}{E_a} \quad (1)$$

Отсюда теплоемкость смеси

$$c < \frac{QaE_a}{3RT_0^2}, \quad (2)$$

где Q — теплота полимеризации ВА, 40200 кал/моль [6]; a — мольная концентрация полимеров ВА, 0,225 [7]; R — универсальная газовая постоянная, 1,985 кал/моль·град; T_0 — нижний предел температуры экзотермической реакции жидкого ВА, 396 К [8]; E_a — мольная энергия активации экзотермической реакции.

Для оценки величины мольной энергии активации (E_a) экзотермической реакции использовали уравнение Поляни—Семенова [9].

$$E_a = A - \alpha Q \quad (3)$$

где A — постоянная величина, равная $(11,4 \pm 1,3)$ [10], α — тепловой коэффициент, равный 0,25

$$E_a = (11,4 \pm 1,3) - 0,25Q \quad (4)$$

Однако по Тюдёшу [11], при больших значениях Q , α уменьшается до 0,23. При подстановке числового значения Q в формулу (4) получается величина мольной энергии активации, равная 3450 кал/моль.

Подставляя в правую часть соотношения (2) значения Q и T_0 , полученные опытным путем, определяем значение теплоемкости системы

до граничных условий взрыва: $C \leq 66$ кал/моль·град. Таким образом, $C_{\text{об}} = 66$ кал/моль·град является той минимальной теплоемкостью системы, ниже которой автокаталитический процесс полимеризации приводит к взрыву, а выше—предотвращается взрывной распад ВА.

При расчете общей теплоемкости смеси ВА с ароматическими соединениями определены числовые значения предельных концентраций флегматизаторов (табл.).

Таблица

Влияние теплоемкостей добавок на термическое разложение винилацетилена

Наименование добавок	Теплоемкость при 25°С, кал/моль·град	Флегматизация и ингибирование до критической концентрации			Флегматизация и ингибирование выше критической концентрации	
		Температура разложения смеси, °С	Концентрация, мол. %	Теплоемкость, кал/моль·град	Концентрация добавок, мол. %	Теплоемкость, кал/моль·град
Ксиол	43,80	162	34	64,92	35	66,23
Толуол	39,67	160	37	65,24	38	66,47
Бензол	32,60	153	42	65,60	43	66,60
Метиловый спирт	19,50	186	47	60,40	48	61,30
Этиловый спирт	26,63	175	40	59,47	41	61,15
Изопропиловый спирт	35,50	160	37	59,05	38	61,05
Муравьиный альдегид	17,40	192	47	58,33	48	59,20
Уксусный альдегид	22,90	168	40	58,20	41	59,12
Пропионовый альдегид	28,00	173	37	58,15	38	59,08
Муравьиная кислота	23,90	198	36	56,31	37	57,17
Уксусная кислота	28,50	190	33	56,40	34	57,30
Пропионовая кислота	36,05	174	31	56,70	32	57,70

Теплоемкость жидкого ВА найдена по сумме теплоемкостей составляющих элементов $C_{\text{ж}} = 2,8$ кал/моль·град, $H_{\text{ж}} = 4,3$ кал/моль·град при 25° [12] и, следовательно, для $C_4H_4 - C = 28,4$ кал/моль·град.

Для определения теплоемкостей компонентов при температурах выше 25° использовали уравнение [13]

$$C_t = C_{25} [1 + w_0(t - 25)], \quad (5)$$

где w_0 — температурный коэффициент (для большинства органических веществ $w_0 = 0,002$).

Общая теплоемкость смеси ВА с флегматизаторами при температуре разложения ВА определяется выражением [14]

$$C_{\text{об}} = C_t^a + \frac{b}{a} C_t^b,$$

где C_t^b — мольная теплоемкость добавки при данной температуре, b — мольная концентрация добавки в смеси, a — мольная концентрация ВА в смеси.

Значения общих теплоемкостей смесей ВА с флегматизаторами приведены в таблице, из которой следует, что при теплоемкости смеси (ВА+ксилол) менее 66 кал/моль·град ($b_{кс} = 34$ мол. %) она разлагается при 162°, в то время как выше граничных условий ($b_{кс} = 35$ мол. %), когда $C_{об} \geq 66$ кал/моль·град, смесь не претерпевает разложения вплоть до 200°, а превращается в заполимеризованную массу желтого цвета.

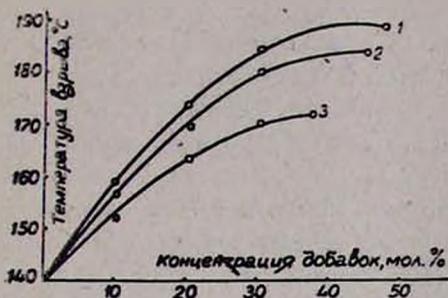


Рис. 2. Зависимость температуры взрыва смеси (винилацетилен-альдегиды) от мольной концентрации добавок: 1 — муравьиного, 2 — уксусного, 3 — пропионового альдегидов.

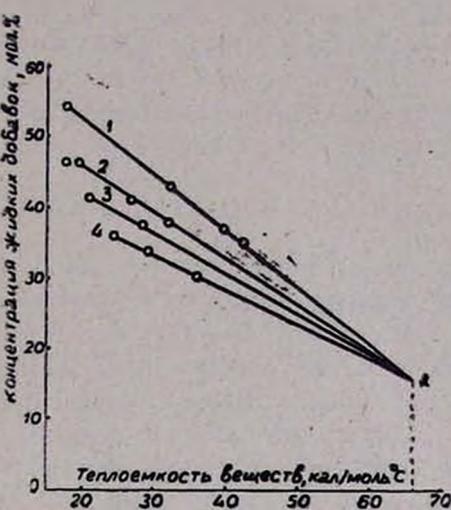


Рис. 3. Зависимость концентраций жидким добавок к винилацетилену от их теплоемкостей: 1 — ароматические соединения, 2 — органические спирты, 3 — органические альдегиды, 4 — органические кислоты.

Опытные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что ацетальдегид, который образуется в качестве побочного продукта гидратации ацетилена при получении винилацетиленена, повышает температуру разложения ВА значительно больше (см. табл.), чем ароматические соединения. Такое же влияние оказывают муравьиный и пропионовый альдегиды, причем в гомологическом ряду альдегидов, в отличие от ароматических углеводородов, наблюдается повышение температуры разложения смеси с ВА.

Исследования показали, что аналогичная картина наблюдается и в двух других рядах: кислот и спиртов. Как видно из таблицы, критическая теплоемкость альдегидов в смеси с ВА составляет ≈ 59 кал/моль·град, кислот ≈ 57 , спиртов ≈ 61 , что на 5—9 кал/моль·град меньше, чем в случае ароматических углеводородов. Это, вероятно, связано с дополнительным химическим воздействием добавок. Так, например, в случае добавок кислот удалось обнаружить в реакционной смеси стирол (методом ГЖХ), а также были выделены сополимеры винилацетиленена со стиролом.

Каждому гомологическому ряду присущи свои особенности. Однако сходимость кривых зависимостей концентраций добавок гомологических рядов от общей теплоемкости смеси в точке А (рис. 3), соответствующей значению $C = 66$ кал/моль·град, возможно, указывает

на общность механизма торможения процесса в различных системах флегматизации экзотермической реакции полимеризации ВА.

Таким образом, исследование процессов флегматизации и ингибирования экзотермической реакции полимеризации ВА различными классами органических соединений показывает, что указанные процессы в каждом гомологическом ряду имеют свои особенности, внутри каждого гомологического ряда флегматизирующее действие разбавителя коррелируется с его теплоемкостью. При этом роль ингибиторов, вероятно, не ограничивается изменением тепло-физических свойств системы, а в определенной степени связана и с химическими превращениями.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ выполнен на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка 2000×4 мм, 5% apiezon L на chro'mosorb W—AW, газ-носитель—гелий, 60 мл/мин, температура колонки 120, испарителя 200°. ИК спектр сополимера снимали на тонких пленках на спектрометре UR-20.

Опыты проводили в стальных гильзах объемом 5,4 см³, снабженных разрывным диском толщиной 0,3 мм, выдерживающим давление более 150 ат. Гильзы помещали в печь-термостат, температуру которой повышали со скоростью 1°/мин через «программатор температур». В одну из гильз, заполненную глицерином, вводили хромель-копелевую термопару, соединенную с электронным потенциометром ЭПП-09, отградуированным от 0 до 300°. В печь-термостат помещали еще 5 гильз, одну—с чистым винилацетиленом (холостой опыт), в 4 других—смесь винилацетилена с соответствующей добавкой в количестве ~10, ~30, ~50, ~70 вес.%. Все холостые опыты сопровождались взрывом при достижении температуры 140°.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԴԱՆԴԱՂԵՑՈՒՄԸ
ԵՎ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ

Է. Տ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Վինիլացետիլենի էկզոթերմիկ պոլիմերացումը դանդաղեցնող հավելումների գործնականորեն գտնված և տեսականորեն հաշված քանակների համեմատությամբ որոշված է վինիլացետիլենի և օրգանական միացությունների ստարքը հավելումների խառնուրդի կրիտիկական զերմումակությունը (66 կալ մոլ. աստ.), որից բարձր արժեքների դեպքում տեղի չի ունենում վինիլացետիլենի պայմանավ քայլայում:

REFLUXING AND INHIBITION OF THERMAL POLYMERIZATION OF VINYLACETYLENE

E. T. POGHOSSIAN, V. H. MURADIAN and S. G. GRIGORIAN

The critical heat capacity of a mixture of vinylacetylene with various organic compounds has been determined by comparing the mag-

nitude of the refluxing ratio and inhibition of the exothermic vinylacetylene polymerization reaction with that evaluated by theory, it was found to be equal to 66 cal/mole °C. No destructive explosion of vinylacetylene takes place above this value.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Buehler, R. Freeman, R. Kelster, McCready, B. Pesetsky, D. Watter. *Chem. Engin.*, 10, 77 (1970).
2. G. Ritzel, W. Berthold, *Chem. Eng. Techn.*, 45, 131 (1973).
3. T. Ikegami, *Rev. of Phys-Chem. of Japan*, 33, 1 (1963).
4. Е. Б. Бадасян, Т. Н. Рахманькова, Основы технологии синтеза хлоропренового каучука, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 19.
5. А. С. Соколик, Самовоспламенение в газах и парах, Изд. «Наука», М., 1960, стр. 13.
6. Э. Т. Погосян, С. Г. Григорян, А. А. Матнисян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
7. А. А. Матнисян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 35, 745 (1982).
8. С. Т. Барсакян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
9. M. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1333 (1936).
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 427.
11. Ф. Людёш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 66.
12. Краткий справочник физ.-хим. величин, под. ред. К. Мищенко, 1974, стр. 82.
13. В. М. Монахов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 373.
14. О. М. Тодес, *ЖФХ*, 13, 868 (1939).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 507—509 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127.542.98.546.654

МИГРАЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ОТ ГИДРИДА К СОСЕДНИМ ЧАСТИЦАМ

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 I 1985

В работах [1, 2] показано катализитическое действие гидридов в различных процессах, протекающих в присутствии водорода. В частности, в [1] установлено, что водород, активированный гидридами, может мигрировать и на различных инертных поверхностях вступать в реакцию с C_2H_4 и O_2 при сравнительно низких температурах. В [2] показано, что активированный этим же методом водород может привести к десульфуризации различных неорганических сульфидных соединений. Температура начала процесса при этом снижается на 300—400°.

Исходя из полученных данных можно предположить, что катализитическое действие гидридов обусловлено присутствием атомарного во-

водорода. С другой стороны, известно, что WO_3 является хорошим индикатором атомарного водорода: атомы H легко реагируют с WO_3 , приводя к образованию соединения восстановленной формы вольфрама, которое по окраске отличается от исходного образца.

В настоящей работе с целью выявлении механизма каталитического действия гидридов изучено восстановление WO_3 в их присутствии и в отсутствие.

Методика эксперимента аналогична использованной в [2]. Реактор, представляющий собой пирексовую трубку, был установлен вертикально в электропечь. В середине реактора на пирексовую сетку насыпался либо слой инертного носителя SiO_2 , либо слой порошка катализатора $ZrNiH_3$ толщиной 2–3 мм.

Над катализатором был помещен слой порошка окиси вольфрама (WO_3) желтого цвета. Толщина слоя составляла 1–2 мм. Температура в зоне реакции измерялась хромель-алюмелевой термопарой с диаметром головки 0,2 мм. Водород подавался снизу через активный компонент в зону реакции со скоростью 5–6 см³/мин. Водород, проходя через слой катализатора, активируется и поступает в слой оксида.

За ходом процесса следили по изменению цвета и по рентгеноструктурному анализу WO_3 . Результаты опытов представлены в таблице.

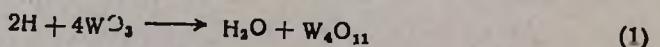
Таблица
Результаты опытов изменения окраски WO_3
в зависимости от температуры

	T, K				
	373	423	473	523	573
A	—	—	—	—	—
B	—	—	—	+	+
C	—	—	—	—	—
D	—	+	+	+	+

А—соответствует серии опытов, в которых порошок WO_3 насыпан на инертный для данного процесса слой SiO_2 . В этом случае в изученном температурном интервале не наблюдалось изменения окраски WO_3 , что соответствует данным работы [4], где показано, что изменение окраски порошкообразного WO_3 молекулярным водородом не наблюдается при температурах ниже 673К.

В—соответствует серии опытов, в которых WO_3 помещался на катализаторе $ZrNiH_3$. Из таблицы видно, что первая восстановленная форма синего цвета образуется при 523К. С повышением температуры скорость процесса увеличивается.

Наряду с веществом синего цвета образуется оксид вольфрама серого цвета с более низкой валентностью. По данным Кубияра [5], первая восстановленная форма синего цвета представляет собой W_4O_{11} и образуется по реакции:



Бенсон и др. [6] считают, что первая восстановленная форма представляет собой водородную бронзу вольфрама ($H_{0.35} WO_3$).

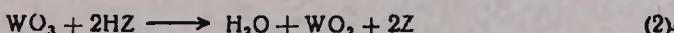
Для выяснения состава первой восстановленной формы, полученной в наших опытах, был проведен рентгеноструктурный анализ. Анализ показал, что в рентгенограмме образца имеются характерные линии водородной бронзы вольфрама.

В [6, 7] было показано, что пары воды, а также некоторых инертных для данного процесса соединений положительно влияют на процесс передачи активного водорода с катализатора к реагирующему молекулам. В связи с этим нами были проведены опыты серии А и В в присутствии паров воды. Данные представлены в таблице и соответствуют опытам серии С и Д. В этих опытах водород до поступления в реакционную зону обогащался парами воды. Парциальное давление воды составляло 10—15 tor.

Опыты показали, что в случае С пары воды практически не действуют на процесс восстановления, т. е. на реакцию взаимодействия молекулярного водорода с WO_3 .

Иная картина наблюдается в случае Д. В этих опытах скорость процесса увеличивается в присутствии паров воды. Согласно [7], вода играет существенную роль при транспорте восстанавливющего агента. Увеличение скорости восстановления WO_3 в присутствии воды можно объяснить и тем, что скорость гетерогенной рекомбинации атомарного водорода на поверхностях с адсорбированными молекулами воды уменьшается [8]. Можно также предположить, что молекулы воды хемосорбируются на WO_3 и таким образом увеличивают скорость захвата атомов Н молекулами оксида.

В опытах серии Д, как и в В, с увеличением температуры скорость процесса увеличивается и наряду с первой восстановленной формой образуется также WO_2 :



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 247, 1417 (1984).
2. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 268 (1985).
3. H. W. Melvillen, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc., A196, 445 (1956).
4. R. B. Levy, M. Boudart, Science, 181, 547 (1973).
5. S. Khoobilar, J. Phys. Chem., 68, 411 (1964).
6. M. Boudart, M. A. Vannice, J. E. Benson, Zelt. Phys. Chemie, 64, 171 (1969).
7. J. E. Benson, H. W. Kohn, B. J. Boudart, J. Catal., 5, 307 (1966).
8. K. E. Shular, K. J. Saldler, Chem. Phys., 17, 1212 (1949).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА¹

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКЛСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 I 1985

Восстановление органических ненасыщенных соединений представляет большой интерес [1, 2]. В литературе имеется много работ, в которых изучено восстановление $C=C$ группы в углеводородах или $C=O$ группы в альдегидах и кетонах на различных благородных металлах с помощью молекулярного водорода [3, 4]. При этом в первом случае образуются насыщенные углеводороды, а во втором—насыщенные спирты.

В работах [5—7] показано каталитическое действие гидридов в различных процессах, протекающих в присутствии водорода. В частности, в [5, 6] показано, что водород, активированный на гидридных катализаторах, может мигрировать и вступать в реакцию с соседними молекулами, приводя к низкотемпературному восстановлению сульфидных и оксидных соединений. В [7] показано, что активированный этим же методом водород может мигрировать и на различных инертных поверхностях и при сравнительно низких температурах вступать в реакцию с C_2H_4 и O_2 .

В настоящей работе изучено восстановление альдегидной— $-\text{CH}_2\text{O}-$ группы методом спилловера водорода. В качестве катализатора использован сложный гидрид интерметаллидов (ZrNiH_3), инертной насадкой являлся цеолит (фожазит). В работе изучено влияние температуры и концентрации ацетальдегида на процесс гидрогенизации.

Методика эксперимента аналогична использованной в [5]. Реактор изготовлен из пирексовой трубы и установлен вертикально в электропечь. Слой порошка активного компонента толщиной 3—5 мм насыпался на пирексовую сетку, расположенную в реакторе. На катализатор насыпался слой инертного носителя цеолита. Размеры частиц составляли 0,2 мм.

Струя водорода до поступления в реакционную зону разделялась на две части. Первая часть со скоростью 10 см³/мин подавалась снизу через активный компонент в зону реакции. Вторая часть поступала в ловушку с ацетальдегидом, насыпалась парами последнего и через капилляр со скоростью 3 см³/мин поступала в зону инертного компонента. Парциальное давление альдегида в струе водорода регулировалось с помощью терmostатирования ловушки с ацетальдегидом.

Воспроизводимые результаты получены после предварительной активации катализатора и инертного носителя.

Специальными опытами показано, что гидрогенизация ацетальдегида на фожазите в отсутствие катализатора не протекает.

На рис. 1 приведены данные по гидрогенизации ацетальдегида при разных температурах и постоянной концентрации альдегида в струе.

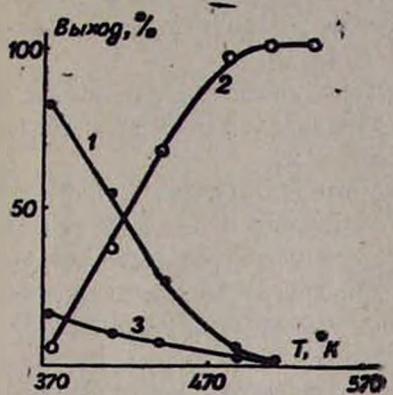


Рис. 1. Температурная зависимость выхода спирта (1), метана (2) и непрореагированного ацетальдегида, (3) $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^0 = 15 \text{ torr}$.

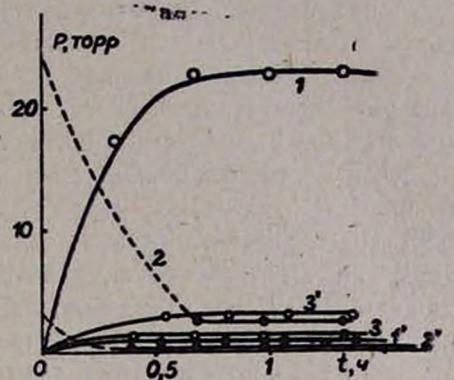


Рис. 2. Кинетические кривые накопления спирта (1, 1'), метана (3, 3') и расходования ацетальдегида (2, 2') при гидрогенизации ацетальдегида. 1', 2', 3' — при $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^0 = 3 \text{ torr}$, 1, 2, 3 — при $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^0 = 25 \text{ torr}$, $T = 410 \text{ K}$.

Интересно отметить, что при сравнительно низких температурах (например, при 375К) выход спирта составляет 80% от исходного альдегида. 15% альдегида остается непрореагировавшим. С повышением температуры наблюдается уменьшение выхода спирта и рост содержания метана. При температуре 500К практически весь альдегид превращается в метан и воду. Образование метана можно представить как по реакции



так и по последовательным реакциям



Для проверки того, образуется ли метан в этих условиях из спирта, нами проведены специальные опыты, в которых альдегид был заменен спиртом. При этих температурах наблюдалось образование метана. Это говорит в пользу последовательных реакций (2 и 3).

Таким образом, при низких температурах альдегид полностью превращается в спирт, а при высоких температурах — в метан. Попытки обнаружить промежуточные продукты (формальдегид и метанол) не увенчались успехом. В некоторых опытах в небольших количествах обнаруживался этан.

Изучение влияния концентрации ацетальдегида на процесс гидрогенизации проводилось при 410К. Парциальное давление ацетальдегида изменялось от 3 до 25 тор. На рис. 2 приведены кинетические за-

кономерности накопления этилового спирта, метана и расходования ацетальдегида при двух начальных парциальных давлениях альдегида 3 и 25 тор.

Из приведенных данных видно, что при низких парциальных давлениях ацетальдегида выход метана больше (например, в условиях, когда парциальное давление ацетальдегида составляет 3 тор, большая половина ацетальдегида превращается в метан).

С повышением начальной концентрации ацетальдегида выход метана уменьшается. В частности, при парциальном давлении ацетальдегида в 25 тор выход метана составляет около 2%.

Иная картина наблюдается в случае выхода этилового спирта. Если при $P_{\text{СН},\text{сно}} = 3$ тор выход спирта составляет около 30% от израсходованного ацетальдегида, то при $P_{\text{СН},\text{сно}} = 25$ тор он достигает 95%. Аналогичные результаты получаются и при других начальных концентрациях ацетальдегида. Это явление можно объяснить протеканием реакций 2 и 3. Действительно, в условиях, когда концентрация хемосорбированного активного водорода больше по сравнению с хемосорбированным альдегидом, процесс гидрогенизации продолжается до конца.

Таким образом, глубина гидрогенизации ацетальдегида является функцией как от концентрации ацетальдегида, так и от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Калечиц, Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 246.
2. Ф. Дж. Макквиллин, Гомогенное гидрирование в органической химии, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 160.
3. J' A. Pajares, P. Reys, J. A. Oro, R. J. Sariego, Mol. Catal., 11, 181 (1981).
4. P. M. Relander, Catalytic hydrogenation over Platinum metals. Academ. Press., New York, 1967.
5. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 268 (1985).
6. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 507 (1985).
7. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 274, 1417 (1984).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 512—516 (1985 г.)

УДК 547.811+547.717

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ бис(4-МЕТИЛ-3-НИТРОЗО-4-ХЛОРТETРАГИДРОПИРАНА)

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

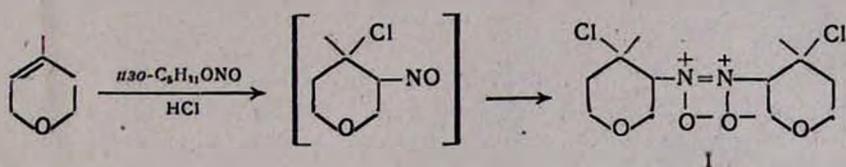
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XI 1984

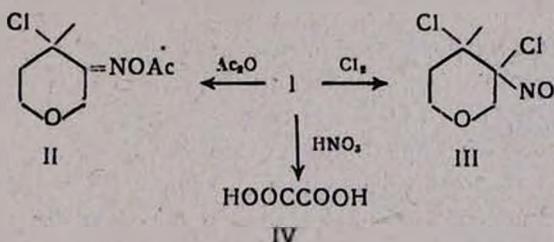
Присоединение нитрозилхлорида к олефинам, в частности, путем его генерирования *in situ* является одним из удобных методов получения вицхлорнитрозосоединений [1]. Хотя типы олефинов, вовлеченных

в эту реакцию, довольно разнообразны, в литературе отсутствуют аналогичные исследования в ряду дигидропиранов, в том числе для промышленно доступного 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП). Удачное решение этого вопроса позволило бы, с одной стороны, выяснить особенности реакционной способности дигидропиранов к указанному реагенту, с другой—наметить пути функционализации доступных и перспективных дигидропиранов [2].

Нами показано, что МДГП подвергается хлорнитрозированию в эфире при $-5\text{--}0^\circ$ с образованием белого кристаллического вещества, по данным ИК и ПМР спектроскопии представляющего собой смесь *цикло*- и *транс*-*бис*(4-метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропиранов) (I).

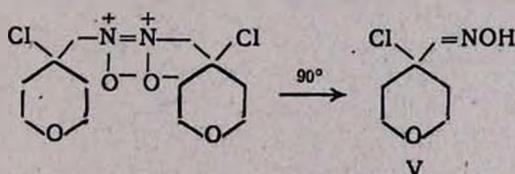


бис(4-Метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропиран) взаимодействует с уксусным ангидрилом при $80\text{--}90^\circ$, образуя ацетат II соответствующего оксима. При хлорировании I получается 3,4-дихлор-4-метил-3-нитрозотетрагидропиран (III), а при окислении азотной кислотой—щавелевая кислота (IV).



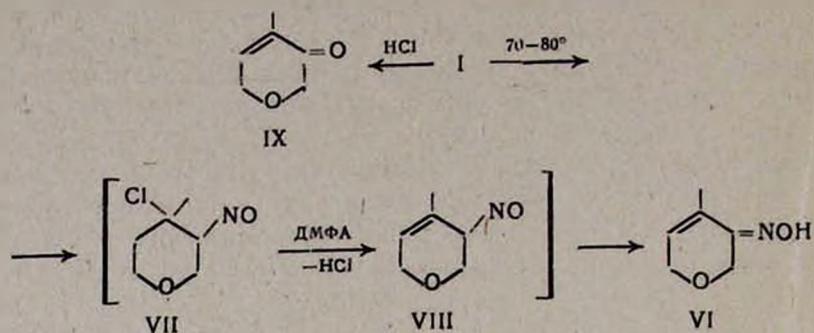
Как видно из вышеизложенного, димер I дает реакцию, характерную для оксимов, хотя при растворении в хлороформе и даже при кипячении в толуоле он не переходит в соответствующий оксим.

В отличие от I его изомер—*бис*(4-нитрозометил-4-хлортетрагидропиран), полученный нами при взаимодействии 4-метиленететрагидропирана с нитрозилхлоридом [3], при нагревании в толуоле при 90° превращается в оксим V.



При нагревании ($70\text{--}80^\circ$) I в ДМФА образуется оксим VI. Превращение I в VI происходит, по всей вероятности, через стадию распада димерной молекулы и дегидрохлорирования образующегося 4-метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропирана (VII) в непредельное нитрозосоединение

ние VIII. Изомеризация VIII в оксим облегчается образованием сопряженной системы.



Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии I с разбавленной соляной кислотой. Образующийся 4-метил-6-дигидро-2Н-пиран-3-он (IX) при взаимодействии с гидроксиламином превращается в описанный выше оксим VI.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 Мгц с внутренним стандартом ТМС.

бис(4-Метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропиран) (I). К смеси 11,7 г (0,1 моля) изо-амилнитрита, 9,8 г (0,1 моля) МДГП, 20 мл эфира при 0° прибавляют 11 г (0,11 моля) 36% соляной кислоты. Отфильтровывают образовавшуюся белую кристаллическую массу, промывают водой, ацетоном и после высушивания получают 11,4 г (70%) I, т. пл. 106° (гексан÷хлороформ—1 : 1). Найдено %: C 44,40; H 6,38; N 9,00; Cl 21,40. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: C 44,03; H 6,00; N 8,56; Cl 21,77. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1390, 1380, 1320, 1305 (циклический); 1270, 1220 (транс-димер) [4]. ПМР спектр, δ , м. д. : 1,9 с (3Н, CH_3) 1,82—2,2 м (1Н, CH_2), 2,55—3,1 м (1Н, CH_2), 3,9—4,3 м (4Н, CH_2OCH_2), 5,75 т (1Н, CHNO).

3-Ацетоксимино-4-метил-4-хлортетрагидропиран (II). Смесь 48 г (0,15 моля) I и 300 мл уксусного ангидрида нагревают при 80—90° 8 ч. Отгоняют уксусную кислоту и ангидрид, перегонкой в вакууме выделяют 52 г (86%). II, т. кип. $110^\circ/2 \text{ мм}$, p^{20}_D 1,4940, d^{20} 1,2301. Найдено %: C 46,30; H 6,00; N 7,00; Cl 17,62. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$. Вычислено %: C 46,71; H 5,84; N 6,81; Cl 17,27. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1638 (C=N), 1775 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д. : 1,83 с (3Н, CH_3), 2,08 с (3Н, CH_3CO), 2,2—2,3 м (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,75—4,0 м (2Н, OCH_2CH_2), 4,05 д и 4,90 д (2Н, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{O}$, $J_{\text{AB}} = 13,2 \text{ Гц}$).

3,4-Дихлор-4-метил-3-нитрозотетрагидропиран (III). Через раствор 8,2 г (0,025 моля) I в 150 мл хлороформа при 0° пропускают хлор до насыщения. Реакционная смесь окрашивается в интенсивно синий цвет. После отгонки хлороформа получают 7,5 г (75%) III, т. пл. 120° (CCl_4).

Найдено %: C 36,73; H 4,67; N 7,50; Cl 36,30. $C_6H_9Cl_2NO_2$. Вычислено %: C 36,30; H 4,54; Cl 36,30; N 7,70. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1575 (N=O). ПМР спектр, $\delta, \text{м.д.}$: 2,05 с (3H, CH_3), 2,4—3,1 м (2H, CH_2CH_2O), 3,41 д и 3,95 д (2H, OCH_2C , $J_{AB} = 12 \text{ Гц}$), 3,95—4,2 м (2H, OCH_2CH_2).

Щавелевая кислота (IV). 100 мл 65% азотной кислоты нагревают до 50°, прибавляют 0,5 г I. После того, как начинается выделение окислов азота реакционную смесь охлаждают и при 35° по порциям прибавляют еще 15,8 г (всего 0,05 моля) I. Затем температуру постепенно доводят до 75° и при этой температуре смесь выдерживают 10 ч. После отгонки основной части азотной кислоты к остатку прибавляют 50 мл воды и отгоняют. Эту операцию повторяют еще 2 раза. После фильтрования и высушивания выпавших кристаллов получают 5 г (55%) IV, т. пл. 189° [5], не дающей депрессии температуры плавления с известным образцом.

Оксим 4-формил-4-хлортетрагидропирана (V). Смесь 12 г (0,036 моля) бис-(4-нитрозометил-4-хлортетрагидропирана) и 50 мл толуола нагревают при 85—90° 6 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода. Получают 9 г (73%) V, т. пл. 105°. Найдено %: C 44,36; H 6,21; Cl 22,14; N 9,00. $C_6H_{10}ClNO_2$. Вычислено %: C 44,03; H 6,00; Cl 21,77; N 8,56. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1100 (COC), 3140—3400 (OH), 1640 (C=N). ПМР спектр, $\delta, \text{м.д.}$: 1,6—1,9 м (4H, $CH_2CC H_2$), 3,43 т (4H, CH_2OCH_2 , $J=5 \text{ Гц}$), 7,28 с (1H, $CH=$).

Оксим 4-метил-3,6-дигидро-2H-пиран-3-она (VI). а. Смесь 5 г (0,016 моля) I и 30 мл ДМФА нагревают при 70—80° 5 ч. Отгоняют ДМФА, остаток перегоняют в вакууме, получают 2,5 г (63%) VI, т. кип. 115—117°/2 мм, т. пл. 87° (CCl_4). Найдено %: C 56,49; H 6,56; N 9,38. $C_6H_9NO_2$. Вычислено %: C 56,68; H 7,07; N 9,07. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (C=C), 1650 (C=N), 3200—3350 (OH). ПМР спектр, $\delta, \text{м.д.}$: 1,65—1,8 м (3H, CH_3), 2,90 уш. с (1H, OH), 4,0—4,2 м (2H, $CH_2CH=$), 4,5 с (2H, $CH_2C=$), 5,9—6,1 м (1H, $—CH=$),

б. К смеси 1,1 г (0,01 моля) IX и 0,83 г (0,012 моля) солянокислого гидроксиамина прибавляют 2 мл 30% едкого натра. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 0,3 г (25%) VI, т. пл. 86—87°.

4-Метил-3,6-дигидро-2H-пиран-3-он (IX). Смесь 8,2 г (0,025 моля) I и 40 мл 5% соляной кислоты нагревают на водяной бане 8 ч. Удаляют воду, остаток экстрагируют эфиром и перегонкой выделяют 1,7 г (30%) IX, т. кип. 69—71°/12 мм, $n_D^{20} 1,4800$, $d_4^{20} 1,0748$. Найдено %: C 64,00; H 7,00. $C_6H_8O_2$. Вычислено %: C 64,28; H 7,14. ПМР спектр, $\delta, \text{м.д.}$: 1,65—1,80 м (3H, CH_3), 4,0 с (2H, OCH_2CO), 4,17—4,4 м (2H, $OCH_2CH=$), 6,72—6,97 м (1H, $CH=$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., под ред. Г. Фойера, Изд. «Мир», М., 1972, т. 2, стр. 168.
- А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
- М. С. Саргсян, С. А. Мкртумян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 38, 129 (1985).

4. Н. М. Мироновская, А. Ф. Васильев, Л. Н. Марголин, Е. Б. Назарова, Л. Н. Разиникова, А. Л. Чимишкин, ЖОрХ, 19, 2034 (1983).
 5. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. 3, стр. 322.

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 516—517 (1985 г.)

УДК 547.775.07 : 524.951

СИНТЕЗ 1-(β -АМИНОЭТИЛ)АЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

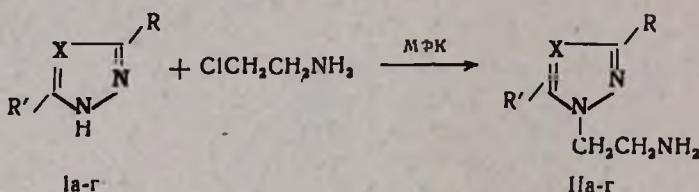
А. С. ПОГОСЯН, О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН,
 Г. В. АСРАТЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1985

1-(β -Аминоэтил)пиразолы нашли применение в синтезе сульфамидных препаратов [1]. Известный способ получения этих соединений, основанный на алкилировании пиразолов гидрохлоридом β -хлорэтиламина связан с применением высоких температуре (110°) и длительностью проведения процесса (20—25 ч) [1].

Нами разработан метод алкилирования пиразола (Ia), 3(5)-метилпиразола (Ib), 3,5-диметилпиразола (Iв) и 1,2,4-триазола (Iг) β -хлорэтиламином в условиях межфазного катализа.



а. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{X}=\text{CH}$; б. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CH}$ и $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$;
 в. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{CH}$; г. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{X}=\text{N}$.

Алкилирование осуществляется в системе жидкость—твердая фаза с применением в качестве органических растворителей бензола и дioxсана, а в качестве катализатора—ТЭБАХ или катамина АБ. Метод прост в исполнении и дает высокие выходы целевых продуктов. Длительность реакции во всех случаях не превышает 2 ч. Строение полученных соединений подтверждено сравнением с известными образцами, данными элементного анализа, ИК спектроскопии, а индивидуальность—методом ГЖХ. Выходы и физико-химические свойства IIa-g приведены в таблице.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка $1,5 \times 3$ мм, заполненная инертоном (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин.

Общее описание алкилирования Ia-e β-хлорэтиламином. К смеси 0,05 моля соответствующего пиразола, 0,15 моля NaOH, 0,005 моля каталина АБ (безводный) или ТЭБАХ в 40 мл бензола при перемешивании и нагревании (75—80°) в течение 30 мин прибавляют раствор 0,06 моля β-хлорэтиламина в 40 мл бензола. Перемешивание при кипении бензола продолжают еще 1,5 ч. После охлаждения смесь фильтруют, из фильтрата в вакууме удаляют бензол, остаток—(1-(β-аминоэтил)-пиразолы перегоняют в вакууме (табл.).

Таблица
Физико-химические свойства 1-(β-аминоэтил)азолов

Соединение	Выход, %	T кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
IIa	84	49—50	1,5100	1,0637	1520, 1590, 3120, 3300, 3370	54,30	7,99	37,40	54,02	8,16	37,78
IIb*	86	61—62	1,5065	1,0319	1540, 1590, 3120, 3300, 3370	57,40	8,95	33,60	57,50	8,70	33,50
IIb	89	75—76	1,5030	1,0096	1550, 1570, 3120, 3300, 3370	60,60	9,30	30,10	60,40	9,40	30,17
IIg	68	97—99	1,5035	1,1105	1520, 1590, 3130, 3300, 3370	43,18	7,00	49,50	43,17	7,10	49,95

* Соотношение смеси изомеров 1-(β-аминоэтил)-3-метил- : 1-(β-аминоэтил)-5-метилпиразолов 70 : 30 (по ГЖХ).

Алкилирование 1,2,4-триазола (Ig) β-хлорэтиламином. К смеси 3,45 г (0,05 моля) 1,2,4-триазола, 4,0 г (0,1 моля) NaOH, 0,6 г (0,0025 моля) ТЭБАХ в 40 мл диоксана при перемешивании и нагревании (75—80°) в течение 30 мин прибавляют 3,85 г (0,05 моля) β-хлорэтиламина в 40 мл бензола. Перемешивание продолжают при 75—80° еще 1,5 ч. После охлаждения смесь фильтруют, из фильтрата в вакууме удаляют бензол, остаток—1-(β-аминоэтил)-1,2,4-триазол перегоняют в вакууме (табл.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Z. Brzozowski, P. Pac-Pomarczak, B. Dekarz, S. Anglelski, C. Woycikowski
Acta pol. Pharm., 33, 461 (1976).

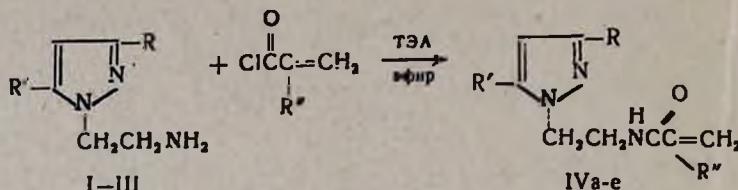
СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-(ПИРАЗОЛИЛ-1)-
ЭТИЛАКРИЛАМИДОВ

А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Г. В. АСРАТЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1985

Продолжая работы по синтезу мономеров и полимеров с азольными циклами [1], мы осуществили синтез новых производных амидов акриловой и метакриловой кислот, содержащих пиразольные остатки, и изучили их способность к полимеризации.



I. R=R'=H; II. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃; III. R=R'=CH₃,
IV. a. R=R'=R''=H; б. R=R'=H, R''=CH₃; в. R=H, R'=CH₃ и R=CH₃,
R'=H, R''=H; г. R=H, R'=CH₃ и R=CH₃, R'=H, R''=CH₃;
д. R=R'=CH₃, R''=H; е. R=R'=R''=CH₃.

Ацилированием хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот N-(β-аминоэтил)пиразолов I—III в присутствии триэтиламина (ТЭА) были получены 2-(пиразолил-1)этилакриламиды IVa-e с выходами 50—60%.

β-Аминоэтилпиразол II был проацетилирован в виде смеси изомеров (CH₃ в 3 или 5 положениях кольца), поэтому и полученные соединения IVb,г представляют собой смеси изомеров в соотношениях 53:47 (IVb) и 51:49 (IVg).

Некоторые данные о свойствах и результаты анализов полученных впервые соединений представлены в табл. 1.

Нами исследована радикальная полимеризация IVa-e в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Сравнение кинетических кривых полимеризации IVb и IVg (рис.) показывает, что акрилоильное производное проявляет заметно большую активность, очевидно, связанную со снижением реакционной способности растущего макрорадикала в IVg [4].

Поли-IV a-e представляют собой белые порошки, растворимые в ДМФА, ацетоне и не растворимые в углеводородах и воде. Характеристические вязкости ([η]) и температуры размягчения полученных полимеров приведены в табл. 2.

Физико-химические свойства 2-(пиразолил-1)этилакриламидов

Таблица 1

Соединение	%	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	%, N	
							найдено	вычислено
IVa	50	133—135	1,5235	1,1086	1510, 1550, 1620, 1680, 3300	25,00	25,42	
IVб	59	Т. пл. 39—40° ^a			1540, 1620, 1650, 3340	23,00	23,43	
IVв	54	150—152	1,5175	1,0896	1530, 1550, 1620, 1650, 3300	23,70	23,43	
IVг	61	125—127	1,5195	1,0717	1530, 1620, 1640, 3300	22,01	21,73	
IVд	54	Т. пл. 44—45° ^a			1530, 1550, 1620, 1650, 3300	21,60	21,73	
IVе	61	Т. пл. 60—61° ^a			1520, 1550, 1620, 1650, 3340	20,50	20,26	

^a Перекристаллизован из гексана.

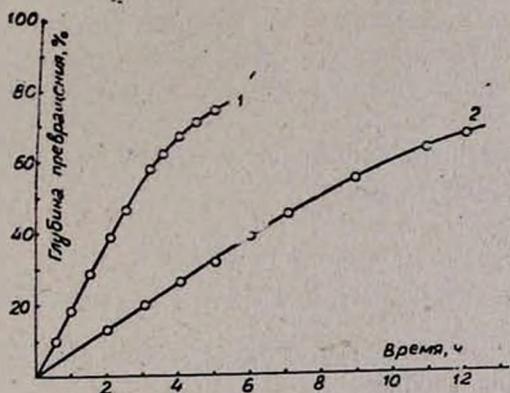


Рис. Кинетические кривые зависимости глубины превращения от продолжительности реакции полимеризации: 1 — IVв, 2 — IVг при 70° в ДМФА, концентрация мономеров 1 моль/л, ДАК 0,01 моль/л.

Таблица 2
Свойства поли-IVа-е, полученных в ДМФА,
концентрация мономеров 1 моль/л,
ДАК 0,01 моль/л; T=70°

Полимер	$[\eta]$ в ДМФА при 20°, дл/г	Т. разм., °C
IVа	0,33	105—118
IVб	0,18	125—150
IVв	0,11	110—120
IVг	0,08	165—180
IVд	0,42	180—203
IVе	0,22	210—237

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5×3 мм, заполненная инертоном AW-HMDS, пропитанным 10% карбовакса 20М; скорость газа-носителя (гелий) — 50 мл/мин. N-(β-аминоэтил)пиразолы получены по [2].

Общее описание ацилирования N-(β-аминоэтил)пиразолов. К раствору 0,1 моля соответствующего пиразола и 0,15 моля ТЭА в 100 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 0,15 моля хлорангидридов акриловой или метакриловой кислот, так, чтобы температура смеси не превышала 5—10°. Затем смесь перемешивают при комнатной температуре 4 ч и фильтруют. Фильтрат промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме в присутствии пирогаллола. Выходы и физико-химические свойства приведены в табл. 1.

Полимеризация. Полимеризацию проводят в толстостенном стеклянном цилиндрическом сосуде с герметичной резиновой пробкой. После дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме 1 мм рт ст реакционный сосуд выдерживают в термостате при 70°±0,1°. Через определенные промежутки времени пробы смеси анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ, согласно методике [3]. Концентрацию непрореагировавших мономеров определяют измерением площадей пиков на хроматограммах.

Полимеры выделяют из растворов в ДМФА 2-кратным осаждением в воде, сушат при 60°/10 л.м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Дарбиян, А. С. Погосян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Арм. хим. ж., 38, 230 (1983).
2. А. С. Погосян, О. С. Аттарян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Э. Г. Дарбиян, Арм. хим. ж., 38, 516 (1985).
3. К. А. Макаров, П. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, ВМС, Б-10, 758 (1968).
4. И. В. Васильева, А. И. Большакова, В. К. Смирнова, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, ВМС, 28, 2186 (1984).

Армянский химический журнал, т. 58, № 8, стр. 520—522 (1985 г.)

УДК 547.413.15 : 66

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЕДКОГО НАТРА НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 3,4-ДИХОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

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

Научно-производственное объединение «Нанрит», Ереван

Поступило 3 XII 1984

В действующем производстве хлоропрена из бутадиена для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 используют 20% водный раствор едкого натра.

Процесс контролируется таким образом, что в реакторе и в отработанных стоках после разбавления водяным паром остаточное содержание едкого натра составляет 2%, а хлористого натрия—15%. В результате, на стадии водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен на одну тонну хлоропрена теряется 100 кг сухого едкого натра. Более полное использование щелочи позволит снизить ее количество в минерализованных стоках, сократить расходы на нейтрализацию и очистку сточных вод.

С этой целью в идентичных производству условиях были проведены эксперименты по определению скорости дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 и выхода хлоропрена в зависимости от содержания едкого натра (0,5—3 вес. %) в присутствии 15% хлористого натрия. Результаты приведены в таблице.

Таблица
Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен едким натром
в присутствии NaCl (90°, $[\text{RCI}]_0 = 1,92 \text{ моль/л}$)

Состав дегидрохлорирующей смеси, вес. %	Время реакции, мин	Выход хлоропрена, мол. %	$K_{\text{набл.}} \cdot \text{мин}^{-1}$
$0,5\% \text{NaOH} + 15\% \text{NaCl}$	10	4,2	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	20	4,8	
	30	5,3	
	40	5,6	
	50	7,6	
	60	8,5	
$1,0\% \text{NaOH} + 15\% \text{NaCl}$	2	2,6	$8,9 \cdot 10^{-2}$
	4	5,1	
	6	7,7	
	8	10,9	
	10	12,9	
	10	12,5	
$1,5\% \text{NaOH} + 15\% \text{NaCl}$	20	17,8	$6,4 \cdot 10^{-2}$
	30	18,9	
	40	20,1	
	10	13,9	
$2,0\% \text{NaOH} + 15\% \text{NaCl}$	2	2,7	$8,7 \cdot 10^{-3}$
	4	6,7	
	10	13,9	
	12	16,9	
$3,0\% \text{NaOH} + 15\% \text{NaCl}$	5	19,5	$1,2 \cdot 10^{-1}$
	10	26,7	
	15	30,1	
	20	35,1	

* Наблюдаемая константа скорости реакции ($K_{\text{набл.}}$) рассчитывалась из экспериментальных данных по уравнению [1, 2]:

$$r = K_{\text{набл.}} \cdot C_{\text{NaOH}}$$

где $r = \frac{C_{\text{RCI}}}{dt}$ — изменение концентрации исходного реагента во времени.

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что в интервале изменения концентрации едкого натра в смеси с хлористым натрием от 1 до 2% наблюдаемые константы скорости в пределах ошибки

эксперимента величины одного порядка ($6,4-8,9 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$). При уменьшении концентрации щелочи $<1\%$ реакция замедляется в ~ 3 раза.

Такая же зависимость наблюдается и при рассмотрении выхода хлоропрена (рис.). За 10 мин при содержании едкого натра в смеси 0,5 вес. % образуется 4,5% хлоропрена, а в интервале концентрации

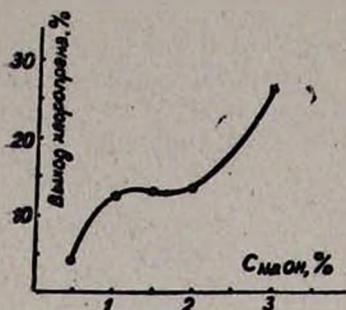


Рис. Зависимость выхода хлоропрена от содержания едкого натра (вес. %) в смеси с 15 вес. % хлористого натрия ($t=10$ мин).

наличия щелочи в смеси с 15 вес. % хлористого натрия, выход хлоропрена в 2 раза выше.

Таким образом, внедрение полученных результатов в промышленность позволит уменьшить концентрацию едкого натра до 1% и сократить потери щелочи в многотоннажном производстве хлоропрена в 2 раза.

Экспериментальная часть

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 проводили в кинетическом режиме таким образом, чтобы скорость перемешивания не влияла на выход хлоропрена. Реактор стеклянный с рубашкой для терmostатирования. Объем реакционной зоны 100 см³. Пробы отбирались периодически и анализировались хроматографические на приборе «Цвет-100». Условия анализа: колонка стеклянная насадочная длиной 3 м с 15% полиэтиленгликоля (ПЭГ-1500) на хроматоне. Температура колонки программируется от 50 до 120°, шаг программ 20°/мин. Исходный 3,4-ДХБ-1 имел чистоту 98,9%. Ошибка в определении констант составляла 4–8%. Воспроизводимость результатов оценивалась по критерию Кохрена.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Walraevens, P. Trouillet, A. Devos, Int. J. Chem. Kinetics, 6, 777 (1974).
2. В. А. Ревякин, С. В. Леванова, Р. М. Родова, Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, ЖПХ, 57, 2723 (1984).

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАЗИДОВ γ -ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. ԿՈՉԻԿՅԱՆ, Գ. В. ԿՈՎԱԼԵՎ և Լ. И. БУГАЕВА

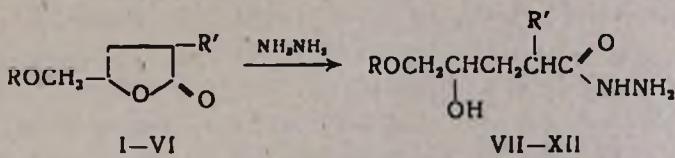
Ереванский государственный университет
Волгоградский государственный медицинский институт

Поступило 18 VII 1984

В литературе имеются данные о биологической активности гидразидов различных кислот, обладающих широким спектром действия [1, 2], однако отсутствуют сведения, относящиеся к гидразидам γ -окси-кислот.

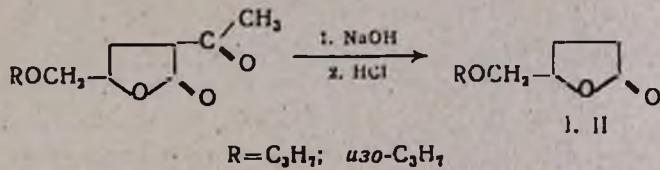
В настоящей работе приведены результаты исследования взаимодействия синтезированных нами ранее [3] 2-замещенных 5-алкокси-4-пентанолидов с гидразиногидратом с целью получения новых гидразидов γ -оксикинол и изучения их биологической активности.

Показано, что лактоны I—VI с гидразингидратом образуют гидразиды 4-гидрокси-5-алкоксипентановых кислот VII—XII с высокими выходами (табл.).



$R = \text{алкил}; R' = \text{H, алкил, бензил}$

Лактоны I и II ($R=H$) получены щелочным расщеплением 2-ацетил-4-алкокси-4-пентанолидов [3].



Индивидуальность и чистота синтезированных соединений проверена методом ТСХ и ГЖХ.

Гидразиды VII—XII были исследованы на антибактериальную, противогрибковую, антивирусную, антигистаминную, анальгетическую, противовоспалительную, нейротропную, спазмолитическую активность, а также исследовано их влияние на активность ряда ферментов. Все соединения проявляют слабую или умеренную спазмолитическую активность, а соединения VII и VIII обладают также мышечно-расслабляющим действием.

Изучалось влияние гидразидов VII—XII на уровень артериального давления в острых опытах на наркотизированных (нембутал 50 мг/кг)

крысах. Системное артериальное давление (САД) регистрировали в общей сонной артерии обычным способом. Вещества VII и IX вводили в дозах 10, 20, 50 и 100 мг/кг, при этом отмечалось снижение САД в пределах 10—14%. Введение соединений VIII, X—XII в дозах 5, 10, 20 и 50 мг/кг снижает САД на 30—52%. Наибольшую гипотензивную активность проявляет соединение XII. Установлено, что все вещества обладают высокой токсичностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в виде пасты в вазелине. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-72. Размеры колонок 4×2000 мм. Твердая фаза хроматон NA-W 5% SE-301. Температура колонок 90—100°, газ-носитель—гелий, скорость 45 мл/мин. ТСХ проведена на не закрепленном слое окиси алюминия II степени активности в системе спирт : вода—5 : 1. Проявление—парами йода.

4-Пропокси-4-пентанолид (I). К 10 г (0,25 моля) 50% водного раствора едкого натра при охлаждении водой прикалывают 20 г (0,1 моля) 2-ацетил-5-пропокси-4-пентанолида. Перемешивают 1 ч при 20—25° и 2 ч на кипящей водяной бане. Охлаждают и при охлаждении подкисляют конц. соляной кислотой до pH 1—2. Экстрагируют эфиром, экстракты промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 11,4 г (72%), т. кип. 84—85°/2 мм, n_{D}^{20} 1,4450, d_{4}^{20} 1,0381. Найдено %: С 60,95; Н 9,00. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1760 (C=O лактон); 1180, 1260 (СОС).

4-Изопропокси-4-пентанолид (II). Получен аналогично предыдущему из 15 г (0,37 моля) едкого натра и 30 г (0,15 моля) 2-ацетил-4-изопропокси-4-пентанолида. Выход 16,6 г (70%), т. кип. 79—80°/2мм, n_{D}^{20} 1,4420, d_{4}^{20} 1,0367. Найдено %: С 61,00; Н 8,95. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1760 (C=O лактон), 1180, 1250 (СОС).

Таблица
Гидразиды 4-гидрокси-5-алкоксипентановых кислот VII—XII

Соединение	R	R'	Выход, %	T. кип., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
					C	H	N	C	H	N	
VII	изо- C_3H_7	Н	93	66—67	50,30	9,35	14,82	50,53	9,47	14,74	0,55
VIII	C_3H_7	Н	97	64—65	50,20	9,20	15,06	50,53	9,47	14,74	0,53
IX	изо- C_5H_{11}	CH_3	90	82—83	57,00	10,50	12,30	56,90	10,34	12,07	0,58
X	C_4H_9	изо- C_5H_{11}	91	101—102	61,55	10,60	10,40	61,31	10,95	10,22	0,55
XI	C_3H_7	$CH_2C_6H_5$	97	106—107	64,50	8,40	10,35	64,29	8,57	10,00	0,60
XII	C_4H_9	$CH_2C_6H_5$	96	110—111	65,10	9,05	9,70	65,31	8,84	9,52	0,57

Гидразиды 4-гидрокси-5-алкоксипентановых кислот VII—XII. Смесь 0,05 моля соответствующего 2-замещенного-5-алкокси-4-пен-

танолида, 3 г (0,06 моля) гидразингидрата и 10 мл этилового спирта кипятят на водяной бане 2 ч и отгоняют спирт. Кристаллический остаток промывают эфиром и сушат на воздухе (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=O амидн.), 1260 (COC), 1140 (CO в гидроксиле), 3300—3100 (OH и NH), δ_{NH} , 1630, δ_{NH} 1540. Для XI и XII также $\nu_{\text{C=C}}$ 1600 ν_{CH} 3050.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. M. Tabor, H. Tabor, S. M. Roseatall, J. Biol. Chem., 208, 645 (1954).
2. P. P. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Фармакол. и токсикол., 1964, 213.
3. В. С. Арутюнян, Т. В. Косякин, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 35, 669 (1982).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 525—527 (1985 г.)

УДК 641.64.182.4/6

ИЗМЕНЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭМУЛЬСИИ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

А. В. ГУКАСЯН, Г. С. АРУТЮНЯН, Г. А. МАНУКЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1985

Исчезновение мицелл [1, 2], отрыв микрокапель эмульсии от капель мономера [3, 4] и ряд других физико-химических процессов, сопутствующих полимеризации в эмульсиях, позволяют думать о том, что по ходу реакции существенно должна изменяться стабильность эмульсии и это изменение особенно резко должно наблюдаться в начальной стадии эмульсионной полимеризации.

В настоящей работе исследовано изменение скорости расслоения водно-стирольной эмульсии во времени при наличии и в отсутствие в системе реакции полимеризации. В качестве эмульгатора применялся алкилсульфат натрия (Е-30).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Стабильность эмульсии к расслоению исследовалась в цилиндрической термостатируемой ячейке, снабженной вертикально-конусообразно вращающейся магнитной мешалкой, при температуре 50°. Ячейка загружалась мономером и водной фазой в соотношении 1 : 3, система интенсивно перемешивалась. В разные промежутки времени мешалка останавливалась, и измерялась скорость передвижения межфазной границы снизу вверх. Кинетические кривые, полученные для разных составов водной фазы, приведены на рис. 1, из которого видно, что в отсутствие полимеризации Е-30 в количестве до 15% по отношению к водной фазе не способен стабилизировать эмульсию (кр. 1 и 2). Падение скорости расслоения при увеличении концентрации эмульгатора от 8

до 15%, очевидно, связано с уменьшением размеров капель мономера и с увеличением вязкости среды. При наличии в водной фазе персульфата калия (0,5% по отношению к массе мономера) стабилизация эмульсии во времени носит качественно иной характер (кр. 3 и 4). Как видно из рис. 1, по истечении определенного времени (в зависимости от концентрации Е-30) расслоения эмульсии не наблюдается. Конверсия,

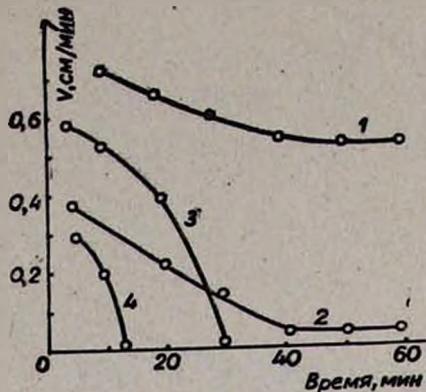


Рис. 1. Изменение скорости расслоения водно-стирольной эмульсии во времени при различных составах водной фазы: в 1 и 3 — Е-30, 8%, в 2 и 4 — 15%, К₂S₂O₈ в 1 и 2 отсутствует, в 3 и 4 — 0,5% по весу мономера.

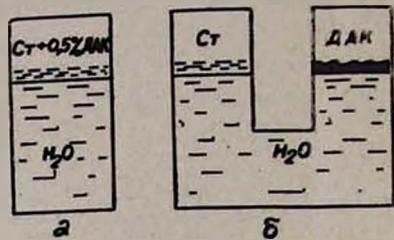


Рис. 2. Схемы статических опытов.

при которой эмульсия становится устойчивой, равна 9% и не зависит от концентрации эмульгатора (в пределах 8—15%). Полученные результаты позволяют предположить, что элементарные акты полимеризации, протекающие на межфазной границе, могут привести к дроблению системы, не связанному с наличием в системе эмульгатора. Для экспериментальной проверки этого предположения необходимо исключить из системы процессы дробления, обусловленные действием ПАВ и механическим перемешиванием. Этого можно добиться, проводя безэмульгаторную полимеризацию [5, 6] в статических условиях в присутствии маслорастворимого инициатора (исключая тем самым образование в воде поверхностно-активных олигомеров [6]). В качестве инициатора применялся динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Схема опыта представлена на рис. 2а. В такой системе при 50° в статических условиях водная фаза превращается в неустойчивую полимерную дисперсию. В другой серии опытов, проведенной в трехфазной системе стирол (Ст) — вода — ДАК (рис. 2б), инициирование полимеризации осуществлялось на самой границе раздела фаз. В такой системе доставка инициатора к межфазной поверхности осуществляется диффузией его молекул через водную фазу. В этой серии опытов более наглядно можно наблюдать за процессом помутнения водной фазы, которое в начале локализовано у межфазной границы и постепенно распространяется по всему объему водной фазы. В отличие от двухфазной в трехфазной си-

стеме получается довольно устойчивая дисперсия, что, возможно, связано с реакцией первичных радикалов с водой



приходящей к образованию олигомеров с OH концевыми группами. По данным светорассеяния, дисперсные частицы, полученные в трехфазной системе, имеют диаметр порядка 2500 Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрженко, С. М. Минц, ДАН СССР, 47, 106 (1945).
2. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 522 (1947).
3. А. Б. Таубман, С. А. Никитина, В. И. Пригородов, Колл. ж., 27, 291 (1965).
4. И. А. Грицкова, Л. И. Седакова, Д. С. Мурадян, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 238, 607 (1978).
5. A. Kotera, K. Furusawa, I. Takeda, Koll-Zeitschr. u. Zeitschr. Polymere, 239, 677 (1970).
6. А. А. Оганесян, В. Г. Бояджян, А. В. Гукасян, С. Г. Мацоян, И. А. Грицкова, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 281, 1145 (1985).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 527—528 (1985 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.655.6+615.32

ШИКОНИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗ КОРНЕЙ ОНОСМЫ ЩЕТИНИСТОЙ

Виды оносмы и некоторых других родов растений семейства бурачниковых привлекают внимание в качестве источников нафтохиноновых пигментов, в частности шиконина [1—4], проявляющих разностороннюю биологическую активность, в первую очередь антимикробную и противовоопалительную [5—7].

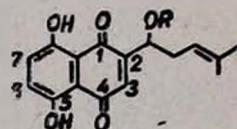
Продолжая исследования лекарственных растений Армении, мы изучили состав липофильных пигментов корней оносмы щетинистой (*Onosma setosum* Ledeb.), распространенной на территории республики [8].

Высушенные измельченные корни (734 г) экстрагировали бензolem, экстракт упарили, остаток—темно-бордовое масло разделили на колонке с силикагелем (200 г, марка КСК, фракция 100—40μ). Элюированием петролейным эфиром получили три вещества (I—III), однородных по ТСХ (силуфол, система—петролейный эфир—ацетон, 10 : 1).

Вещество I, $C_{16}H_{16}O_6$, т. пл. 147—148° (из гексана), R_f , 0,20, идентифицировали по т. пл., $[\alpha]_D$, УФ, ИК, ПМР, масс-спектрам как 5,8-диокси-2-(4-метил-1-окси-3-пентенил)-1,4-нафтохинон, известный как шиконин (I). Выход 0,07 %. Ранее уже отмечалось наличие шиконина в корнях этого растения [4].

Вещество II, $C_{18}H_{18}O_6$, т. пл. 91—92° (из петролейного эфира), R_f , 0,27. ИК спектр ($CHCl_3$), ν, cm^{-1} : 1600 (аром.), 1725 ($C=O$), 2800—3000 (OH). ПМР спектр (CCl_4), $\delta, \mu. d.$: 12,36 с и 12,52 с ($2 \times 1H$, OH), 7,13 с (2H, H-6 и H-7), 6,95 с (1H, H-3), 5,91 т (2H, H-9, $J=8$ Гц), 5,01 м (1H, H-11), 2,20—2,84 м (2H, H-10), 2,10 с (3H, CH_3CO), 1,71 д и 1,60 д ($2 \times 3H$, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C= \\ | \\ CH_3 \end{array}$). Масс-спектр, m/z (%): 330 (4), 288 (2), 270 (100), 261 (3), 255 (31), 220 (63), 219 (92), 191 (10), 190 (7); 163 (4), 69 (29), 43 (54). Щелочной гидролиз II в атмосфере азота привел к шиконину. Эти данные показали, что II является ацетилшиконином. Выход 0,02%.

Вещество III аморфно, R_f , 0,40. ИК спектр ($CHCl_3$), ν, cm^{-1} : 1595 (аром.), 1710 и 1720 ($C=O$), 2800—3000 (OH). Масс-спектр, m/z (%): 372 (0,6), 370 (0,7), 326 (0,7), 302 (1,5), 288 (2,4), 270 (100), 255 (30), 229 (8), 220 (10), 219 (7), 204 (6), 85 (80), 83 (100), 71 (20), 69 (24), 57 (48), 55 (32). В спектре ПМР имеются синглетные сигналы при 12,41 и 12,58 $\mu. d.$ ($2 \times 1H$, OH). Щелочной гидролиз III привел к шиконину и смеси алифатических кислот с молекулярными весами 102 и 100 (масс-спектр). Эти данные и характер спектра ПМР показали, что III является неразделяемой на ТСХ смесью шикониновых эфиров указанных кислот. Выход 0,02%. Вещества II и III ранее в этом растении не были обнаружены.



I. $R=H$, II. $R=COCH_3$, III. $R=COC_4H_9$ и COC_4H_7 .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Романова, Н. В. Тареева, А. И. Баньковский, ХПС, 1967, 71.
2. А. С. Романова, А. И. Баньковский, К. И. Боряев, Н. В. Тареева, Авт. свид. СССР № 200757; Бюлл. изобр. № 17 (1967).
3. Л. Р. Щербаковский, ХПС, 1972, 666.
4. А. С. Романова, Н. В. Тареева, Л. Н. Первых, Г. К. Калашникова, К. И. Боряев, Д. А. Пакали, А. В. Патудин, ХПС, 1981, 96.
5. M Hayashi. Nippon Yakurigaku Zasshi, 73, 193 (1977).
6. U. Sankawa, Y. Ebizuka, T. Miyazaki, Y. Isomura, H. Otsuka, Sh. Skiba, M. Inomata, F. Fukyoka, Chem. Pharm. Bull., 25, 2392 (1977).
7. V. P. Papageorgiou, A. Winkler, A. N. Sargedos, G. A. Dilgenis, Planta Medica, 35, 56 (1979).
8. Флора Еревана, Изд. «Наука», Л., 1972, стр. 393.

Н. С. КАГРАМАНЯН,
В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 18 I 1985

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНИТИ

УДК 547.325+547.341

ГИДРАЗОНЫ АЛКИЛГЛИЦИДИЛАЦЕТОУКСУСНЫХ ЭФИРОВ
И 2-АЛКИЛ-2-АЦЕТИЛ-4-ГИДРОКСИМЕТИЛ-4-БУТАНОЛИДОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и Э. В. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

Среди многообразия гидразонов особое место занимают гидразоны с оксирановым и лактонными циклами, которые не только являются биологически активными веществами, но и могут служить хорошей базой для получения новых гетероциклических соединений. Методы синтеза эпоксигидразонов весьма ограничены.

Исследованы реакции алкилглицидилакетоуксусных эфиров и продуктов их кислотного гидролиза—2-алкил-2-ацетил-4-гидроксиметил-4-бутанолидов с фенилгидразином в присутствии 2—3 капель ледяной уксусной кислоты. Получены соответствующие фенилгидразоны.

Фармакологические испытания показали, что гидразоны 1-алкил-2-ацетил-4-гидроксиметил-4-бутанолидов обладают противогрибковыми свойствами.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

Поступило 12 III 1984

Полный текст статьи депонирован в ВИНИТИ.

Регистрационный № 3834—85 Деп.
от 3 июня 1985 г.

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 529—530 (1985 г.)

УДК 547.491.8+542.91

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
С ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ

М. Л. ЕРИЦЯН, Н. П. ЕРИЦЯН и Կ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

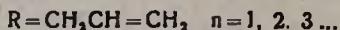
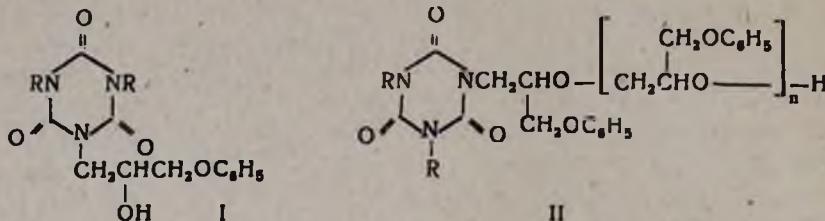
Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных kleев им. Э. Л. Тер-Газзряна, Кировакан

Установлено, что синтезированные нами ранее хелатные диаллил-изоциануратные (ДАИЦ) комплексы металлов Zn (II), Cu (II), Co (II), Ni (II), Cd (II) и Cr (III), а также их комплексы с аммиаком являются высокоэффективными отвердителями эпоксидных смол и композиций на их основе.

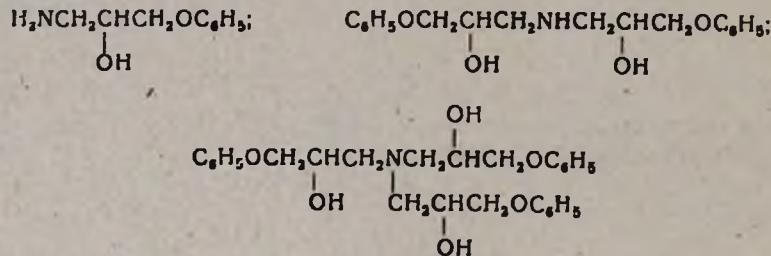
Для выяснения механизма отверждения эпоксидных смол указанными комплексами исследовали реакцию между $\text{Co}(\text{ДАИЦ})_2$, $\text{Co}(\text{ДАИЦ})_2(\text{NH}_3)_2$, $[\text{Zn}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2$, $[\text{Zn}(\text{ДАИЦ})\text{Cl}]_2(\text{NH}_3)_4$ и фенил-

глицидиловым эфиром (ФГЭ) при температуре $170 \pm 0,5^\circ$ в течение 45 мин (ДАИЦ-днаптилизоциануратный анион). Показано, что при молярном соотношении ФГЭ/комплекс=2 и более, помимо мономерных продуктов, образуются также олигомеры различной молекулярной массы. Установлено, что молекулярные массы олигомеров зависят от исходного молярного соотношения ФГЭ/комплекс при заданной температуре и времени реакции.

В результате реакции между ФГЭ и вышеуказанными комплексами образуются соединения следующего строения:



В случае реакции между ФГЭ и аммиачными дигаллилизоциануратными комплексами $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$, помимо продуктов I и II, образуются также аминосоединения:



На основании проведенных исследований сделано заключение, что продукты I и II образуются в результате внедрения эпоксидной группы ФГЭ по связи $M-O$ ($M=Co$ (II) или Zn (II)).

Табл. 3, библ. ссылок 12.

Поступило 13 X 1982

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 3833-85 Деп.

от 5 июня 1983 г.

Ախզիկական բիմբա

Մարդոյան Վ. Ա., Թայխայան Լ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Հեղուկ Փաղում Յ-Ֆենիէթիէկրոսպեսիդի և ջամանի պերոքսիդի հետ երրորդային բուտիլ-պերոքսիդային ռադիկալաների ռեակցիաների կինատիկական պարամետրերը

473

Անօրգանական բիմբա

Զավայայան Վ. Գ., Ավետիսյան Ռ. Տ., Կոստանյան Կ. Ա., Խորակյան Ն. Ա., Հունանյան Լ. Գ. — As—Se—S—Sb համակարգում աղակեղոյացման ժամանակ ռեակցիաների ընթացքի հետազոտումը զիֆերենցիալ-թերմիկ վերլուծության մեթոդով

478

Օրգանական բիմբա

Մորլյան Ն. Մ., Միսիրարյան Գ. Ռ., Բաղմանյան Շ. Հ. — Ալիլային միացությունների ռեակցիաները 1.

483

Սարգսյան Մ. Ա., Մկրտումյան Ս. Հ., Գևորգյան Ա. Ա. — Ացետիլինիտրատի միացումը 4-մեթիէնատորանիդրոպիրանին և ստացված արգասիքների որոշ փոխարկումները

484

Պողոսյան Ա. Ա., Էլիազյան Գ. Ա., Հասրարյան Գ. Վ., Մահմուդյան Ա. Ա., Դարբինյան Է. Գ., Մացյան Ս. Գ. — Պոլիամիդների և պոլիէսթերների սինթեզ երկիրմանային թթուների դիմերացիոնների հիման վրա

488

Պողոսյան Է. Տ., Մուրադյան Վ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ. — Վինիլացետիլենի ջերմային պոլիմերացման գանդապեցումը և արգելակումը

502

Կարճ եազգուցումներ

Փոլայյան Ե. Ա., Ղուկասյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ատոմային ջրածնի միգրացիան հիգրիդից դեպի հարեան մասնիկները

507

Փոլայյան Ե. Ա., Ղուկասյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ացետալիդիդի վերականգնումը ջրածնի սպիլուզերի մեթոդով

510

Սարգսյան Մ. Ա., Մկրտումյան Ս. Հ., Գևորգյան Ա. Ա. — բիս-(4-Մեթիլ-3-նիտրոզո-4-բլուրեարանիդրոպիրանի) սինթեզը և մի քանի փոխարկումները

512

Պողոսյան Ա. Ա., Արքարյան Հ. Ա., Էլիազյան Գ. Ա., Հասրարյան Գ. Վ., Դարբինյան Է. Գ. — 1-(3-Ալիքնոէթիլ)ազուների սինթեզը միջֆազային կատալիզի պայմաններում

516

Պողոսյան Ա. Ա., Էլիազյան Գ. Ա., Հասրարյան Գ. Վ., Դարբինյան Է. Գ., Մացյան Ս. Գ. — 2-(Գիբազուլի-1)-էթիլակրիլամիդների ստացումը և պոլիէթերացումը

518

Մարտիրոսյան Գ. Բ., Լիանովա Ս. Վ., Գրիգորյան Գ. Ա., Մալիխասյան Ա. Տ., Ռեվյակին Վ. Ա., Ասատրյան Է. Մ. — հեռև նատրիումի կոնցենտրացիայի ազգեցությունը Յ-4-գիբլուր-1-բլուրենի դեպի քլորոպրեն դեհիդրոքլորացման պրոցեսի վրա

520

Հարուրյունյան Վ. Ա., Ղոչիկյան Տ. Վ., Կովալյով Գ. Վ., Բուգան Լ. Ի. — γ-Օքսիկարբոնաթթուների հիգրազիդների սինթեզը և դեղաբանական ուսումնասիրությունները

522

Ղուկասյան Ա. Վ., Հարուրյունյան Վ. Ա., Մանուկյան Գ. Ա., Հովհաննիսյան Ա. Ա. — Ընուլսիկայի կայունության փոփոխությունը ստիբուլի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ

525

Նամակներ խմբագրությանը

Ղանրամանյան Ն. Ա., Մնացականան Վ. Հ. — Շիկոնինը և նրա ածանցյալները իշնուառ խոզանակորը արժատաներից

527

ԳԵՑԻՀԻ-ԱՄ գեղանացված հօգվածների ռեխետաներ

Մեօրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Մարտիրոսյան Է. Վ. — Ակելլալիցիդի գլաւառագագաթիաթթիդի էթիլէսթերների և 2-ալկիլ-2-ացետիլէթիդոքսիդ-էթիլ-4-բլուրանուլիների հիգրազիդների սինթեզը

529

Նրիցյան Մ. Լ., Նրիցյան Ն. Գ., Կարապետյան Կ. Հ. — Ֆենիլգլուցիդլային էթերների հետ իելատային կոմպլեքսների ռեակցիաների ռեսուլյանասիբությունը

530

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

- Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б.** — Кинетические параметры реакций тетрабутилпероксильных радикалов с α -фенилтетрагидропероксидом и пероксидом водорода в жидкой фазе 473

Неорганическая химия

- Джавадян В. Г., Аветисян Р. Т., Костанян К. А., Исраелян Н. А., Унанян Л. Г.** — Исследование хода реакций при стеклообразовании в системе As—Se—S—Sb методом ДТА 478

Органическая химия

- Морлян Н. М., Мхитарян Г. Р., Баданян Ш. О.** — Реакции аллильных соединений (I) 483
- Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А.** — Присоединение ацетилнитрата к 4-метилентетрагидропирану и некоторые превращения полученных аддуктов 494
- Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Махмудян А. Х., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.** — Синтез полиамидов и полиэфиров на основе дипиразолидов двухосновных кислот 498
- Погосян Э. Т., Мурадян В. А., Григорян С. Г.** — Флегматизация и ингибирование термической полимеризации винилацетилена 502

Краткие сообщения

- Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б.** — Миграция атомарного водорода от гидрида к соседним частицам 507
- Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б.** — Восстановление ацетальдегида методом спирловера водорода 510
- Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А.** — Синтез и некоторые превращения бис-(4-метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропирана) 512
- Погосян А. С., Аттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.** — Синтез 1-(3-аминоэтил)азолов в условиях межфазного катализа
- Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.** — Синтез и полимеризация 2-(пиразолил-1)этилакриламидов 518
- Мартиросян Г. Т., Леванова С. В., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Ревякин В. А., Асратян Э. М.** — Влияние концентрации едкого натра на процесс дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен 520
- Арутюнян В. С., Косякян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И.** — Синтез и фармакологические исследования гидразидов γ -оксикарбоновых кислот 523
- Гукасян А. В., Арутюнян Г. С., Манукиян Г. А., Оганесян А. А.** — Изменение стабильности эмульсии при эмульсионной полимеризации стирола 525

Письма в редакцию

- Каграманян Н. С., Мнацаканян В. А.** — Шиконин и его производные из корней оконосы щетинистой 527

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Мартиросян Э. В.** — Гидразоны алкилглицидилакетоуксусных эфиров и 2-алкил-2-ацетил-4-гидроксикетил-4-бутанолидов 529
- Ерицян М. Л., Ерицян Н. П., Карапетян К. А.** — Исследование реакции хелатных комплексов с фенилглицидиловым эфиром 529

C O N T E N T S

Physical Chemistry

- Mardoyan V. A., Tavadian L. A., Nalbandian A. B.* — The Reaction Kinetic Parameters of the Liquid Phase Interaction Between tert-Butylperoxide Radicals and Hydrogen Peroxide and α -Phenylethyl Hydroperoxide 473

Inorganic Chemistry

- Javadian V. G., Avetisyan R. T., Kostantyan K. A., Israelian N. A., Hurnanian L. S.* — Studies of the Reaction Course During Vitrification in the System As—Se—S—Sb by Differential Thermal Analytic Methods 478

Organic Chemistry

- Morlian N. M., Mkhitarian G. R., Badalyan Sh. H.* — Reactions of Allylic Compounds (I) 483
- Sargsyan M. S., Mkrtumyan S. A., Guevorkyan A. A.* — Addition of Acetyl-nitrate to 4-Methylenetetrahydropyran and Certain Transformations of the Adducts thus Obtained 494
- Poghossyan A. S., Ellasian G. A., Hasratian G. V., Makhmudian A. Kh., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.* — Synthesis of Polyamides and Polyesters on the Basis of Dipyrazolides of Dicarboxylic Acids 498
- Poghossyan E. T., Muradyan V. H., Grigorian S. G.* — Refluxing and Inhibition of Thermal Polymerization of Vinylacetylene 502

Short Communications

- Poladlian E. A., Ghukassian P. S., Nalbandian A. B.* — Migration of Atomic Hydrogen from the Hydride to Neighbour Particles 507
- Poladlian E. A., Ghukassian P. S., Nalbandian A. B.* — Reduction of Acetaldehyde by the Hydrogen Spillover Method 510
- Sargsyan M. S., Mkrtumyan S. A., Guevorkyan A. A.* — Synthesis and Some Transformations of bis(4-Methyl-3-Nitroso-4-Chlorotetrahydropyran) 512
- Poghossyan A. S., Attarjan H. S., Ellasian G. A., Hasratian G. V., Darbinian E. G.* — Synthesis of 1-(β -Aminoethyl)-azoles Under Conditions of Interphase Catalysis 516
- Pogossyan A. S., Ellasian G. A., Hasratian G. V., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.* — Preparation and Polymerization of 2-(pyrazolyl-1)-ethyl-acrylamides 518
- Martirosyan G. T., Levanova S. V., Grigorian G. S., Makhassian A. Ts., Revlakin V. A., Asatryan E. M.* — The Effect of the Concentration of Caustic Soda on the Dehydrochlorination Process of 3,4-Dichloro-1-butene to Chloroprene 520
- Arutyunian V. S., Kochikyan T. V., Kovalyan G. V., Bugayeva L. J.* — Synthesis and Pharmacological Investigations of γ -Hydroxycarboxylic Acid Hydrazides 523
- Ghukassian A. V., Arutyunian G. S., Monukyan G. A., Oganessian A. A.* — Changes in Emulsion Stability During the Emulsion Polymerization of Styrene 525

Letters of the Editor

- Kagramanian N. S., Mnatsakanian V. A.* — Shikonin and Its Derivatives from Setaceous Onosma Loods 527

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

- Mesropyan E. G., Humbartsumyan G. B., Martirosyan E. V.* — Synthesis of Hydrazones of Ethyl Alkylglycidylacetocetates and 2-Alkyl-2-acetyl-4-hydroxymethyl-4-butanolides 529
- Erttsian M. L., Erttsian N. P., Karapetian K. A.* — A Study of Reactions Proceeding Between Chelate Complexes and Phenylglycidyl Ethers 529