

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ  
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

( Выходит 12 раз в год на русском языке

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարդարյան, Դ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюк (зам. глав. редактора), Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ ТРЕТБУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С $\alpha$ -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

В температурном интервале 210—263 К кинетическим методом ЭПР измерены абсолютные константы скоростей реакций третбутилпероксильных радикалов с пероксидом водорода и с  $\alpha$ -фенилэтилгидропероксидом в смеси толуола и бутилового спирта (5 : 1), а также  $\alpha$ -фенилэтилгидропероксидом в гептане. 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  $\theta = 2,303 RT$  ккал/моль.

Рис. 3, библиографических 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,  $\alpha$ -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 ( $\text{RO}_2$ ) 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 расщепления 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 свыше 99%.  $\alpha$ -Фенилэтилгидропероксид (ГПФЭ) с содержанием основного продукта 97% (основная примесь—ацетофенон) синтезирован по методике, описанной в работе [6]. Пероксиуксусная 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

$$-d[RO_2]/dt = k_{эфф}[RO_2][R_1OOH],$$

где  $R_1 = H$  или  $Ph(CH_3)CH$ .

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

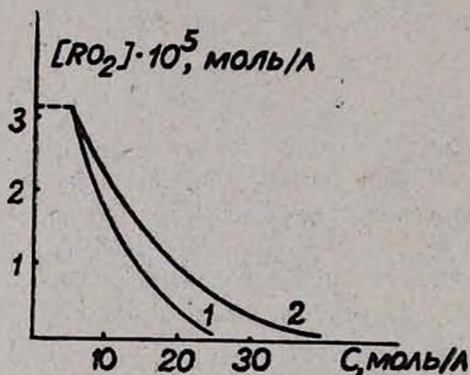
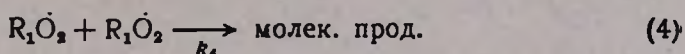
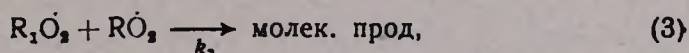
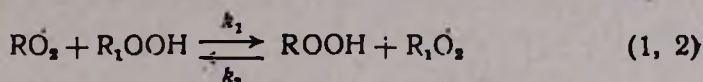


Рис. 1. Кинетические кривые реакции радикалов  $(CH_3)_2COO\cdot$  с пероксидом водорода при температуре 241 К: 1 —  $[H_2O_2] = 7,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 2 —  $3,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Растворитель—смесь толуола и бутилового спирта (5:1).

Следует отметить, что на величину  $k_{эфф}$  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 ( $[ROOH] = 3 \cdot 10^{-2}$  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  $\text{RO}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ГПФЭ возможны следующие реакции:



Реакция радикалов  $\text{RO}_2$  с  $\alpha$ -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  $\text{RO}_2$  определяется выражением:

$$-d[\text{RO}_2]/dt = k_1[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}] \times \left\{ 1 + \frac{k_3^2[\text{RO}_2]^2 - k_2^2[\text{ROOH}]^2}{4k_1k_4[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}]} \left[ \left( 1 + \frac{8k_1k_4[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}]}{(k_3[\text{RO}_2] + k_2[\text{ROOH}])^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\} \quad (\text{II})$$

В условиях проводимого эксперимента выполняются неравенства:

$$\frac{8k_1k_4[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}]}{(k_3[\text{RO}_2] + k_2[\text{ROOH}])^2} \ll 1 \quad \frac{k_2[\text{ROOH}]}{k_3[\text{RO}_2]} \ll 1 \quad (\text{III})$$

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

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

Выполнимость условия (III) проверяли при следующих значениях констант скоростей реакций и концентраций реагентов:  $k_1 \simeq k_2 = 20$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{ROOH}] < 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{RO}_2] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .

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 анаморфозы кинетических кривых реакции первого порядка (рис. 2) в интервале температур  $210\text{K} < T < 263\text{K}$ , определены значения констант скорости взаимодействия радикалов  $\text{RO}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ГПФЭ. Для реакции с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$  учтен статистический фактор, обусловленный наличием двух равноценных OH групп в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



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  $\theta = 2,303 RT$  ккал/моль.

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

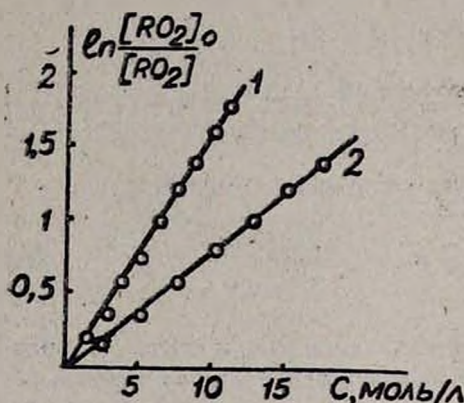


Рис. 2. Линейные анаморфозы кинетических кривых первого порядка реакции радикалов  $(CH_3)_3COO \cdot$  с  $\alpha$ -фенилэтилгидропероксидом (1)  $[ГПФЭ] = 3,17 \cdot 10^{-3}$  моль/л, с пероксидом водорода (2)  $[H_2O_2] = 3,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Растворитель — смесь толуола и бутилового спирта (5:1).

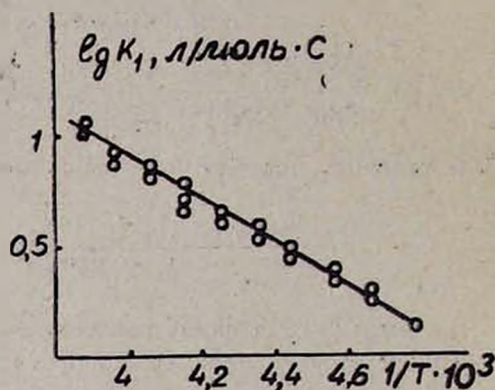
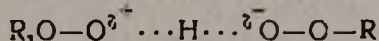


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции радикалов  $(CH_3)_3COO \cdot$  с пероксидом водорода от обратных значений абсолютных температур. Растворитель — смесь толуола и бутилового спирта (5:1).

В данной работе оценен верхний предел константы скорости реакции радикалов  $RO_2$  с пероксиуксусной кислотой при  $T = 242K$  ( $k < 0,25$  л/моль·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 ОН связи в  $H_2O_2$  и ГПФЭ составляет

82 ккал/моль [2], а С—Н связи в толуоле и бензоле—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 пероксиуксусной кислоты по отношению к радикалам  $RO_2$  связана, вероятно, либо с большим значением энергии ОН связи в ней, либо со значительно высокой способностью пероксиуксусной кислоты к самоассоциации.

ՀԵՂՈՒԿ ԶԱԶՈՒՄ Լ.ՖԵՆԻԼԷԹԻԼՀԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴԻ ԵՎ ԶՐԱՄԵՆ ՊԵՐՈՔՍԻԴԻ ՀԵՏ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՈՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ, Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Կինետիկական էֆի մեթոդով 210—263 K շերմաստիճանային տիրույթում ուսումնասիրված են երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների ջրածնի սպիրօքսիդի և  $\alpha$ -ֆենիլէթիլհիդրօքսիդի հետ տարրական ռեակցիաները տոլուոլի և բուտիլային սպիրտի խառնուրդում (5 : 1), ինչպես նաև այդ ռադիկալների և  $\alpha$ -ֆենիլէթիլհիդրօքսիդի տարրական ռեակցիան հեպտանում:

Ուսումնասիրված ռեակցիաների արագության հաստատունների համար ստացված են համապատասխանաբար հետևյալ արտահայտությունները.

$$\lg k_1 [1/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}] = (4,98 \pm 0,12) - (4,69 \pm 0,13)/\theta$$

$$\lg k_1 [1/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}] = (4,60 \pm 0,14) - (3,54 \pm 0,15)/\theta$$

$$\lg k_1 [1/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}] = (5,51 \pm 0,21) - (4,51 \pm 0,24)/\theta,$$

որտեղ  $\theta = 2,303 RT$  կկալ/մոլ:

# THE REACTION KINETIC PARAMETERS OF THE LIQUID PHASE INTERACTION BETWEEN *tert*-BUTYLPEROXIDE RADICALS AND HYDROGEN PEROXIDE AND $\alpha$ -PHENYLETHYL HYDROPEROXIDE

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

The absolute rate constants of *tert*-butylperoxide radicals with hydrogen peroxide and  $\alpha$ -phenylethyl hydroperoxide in a mixture of toluene and butyl alcohol (5 : 1), as well as with  $\alpha$ -phenylethyl hydroperoxide in heptane have been measured by ESR methon 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.



1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майлз, 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. Chenler, 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. Sámegi, I. Kende, A. Nemeth, D. Gal, Magy. Kem. Folyarat, 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. Chetner, 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. КОСТАНИАН,  
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, библиограф. ссылок 2.

Известно, что большинство халькогенидных стекол синтезируются, как правило, непосредственно из элементарных веществ одинаковой степени чистоты их нагреванием в откачанных 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 наложением 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 голографической информации.

Дериватографический анализ шихт проводился на дериватографической 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].

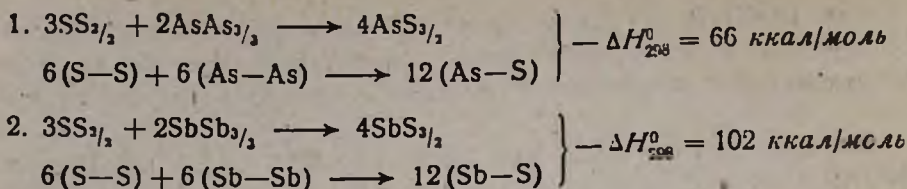
Таблица Энергия единичных связей, ккал/моль				
	S	Se	As	Sb
S	65	—	—	—
Se	57	49	—	—
As	61	52	46	—
Sb	62	51	44	42

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 составов  $As_{30}S_xSe_ySb_4$ . 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  $AsS_{3/2}$ ,  $SbS_{3/2}$ , 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

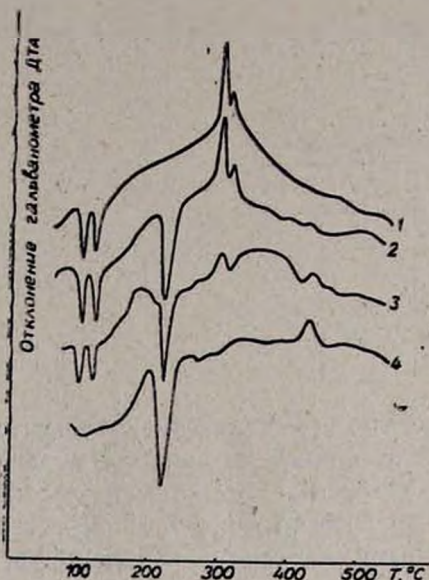
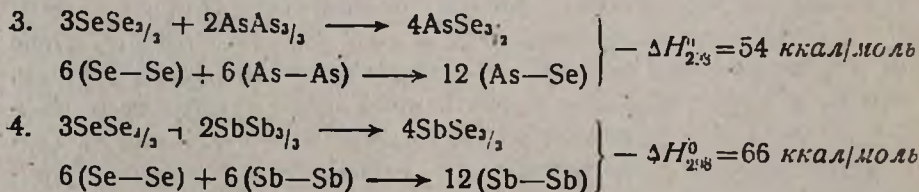


Рис. 1. Дериватограммы составов стекол с различным соотношением серы и селена. 1 —  $\text{As}_{30}\text{S}_{80}\text{Sb}_4$ . 2 —  $\text{As}_{30}\text{S}_{44}\text{Se}_{22}\text{Sb}_4$ . 3 —  $\text{As}_{30}\text{S}_{13}\text{Se}_{52}\text{Sb}_4$ . 4 —  $\text{As}_{30}\text{Se}_{68}\text{Sb}_4$ .

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  $\text{SS}_{1/2}$  ( $\text{SeSe}_{1/2}$ ) содержат 2 атома S (Se) и 2 связи S—S (Se—Se);  $\text{AsAs}_{1/2}$  ( $\text{SbSb}_{1/2}$ ) 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 энтальпии ( $\Delta H_{298}^0$ ), чем в случае взаимодействия мышьяка с серой. Снижения стандартного значения энтальпии были рассчитаны исходя из значений энергий единичных связей компонентов (табл.).

При увеличении содержания селена в составах стекол количество образуемых структурных единиц  $\text{AsS}_{1/2}$  и  $\text{SbS}_{1/2}$  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 энтальпии 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 экзотермический эффект 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.

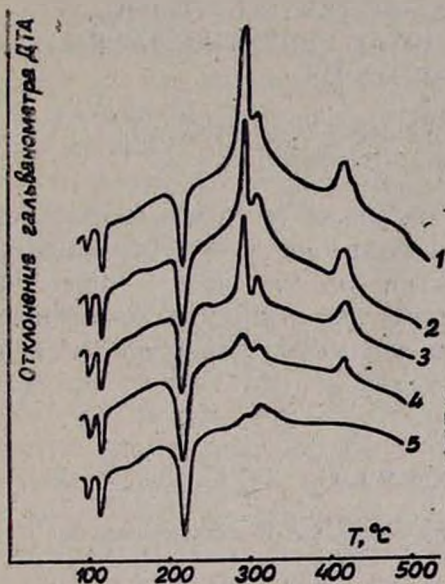


Рис. 2. Дериватограммы составов стекол с соотношением селена и серы равным единице. 1 —  $\text{As}_{40}\text{Se}_{20}\text{S}_{20}\text{Sb}_2$ , 2 —  $\text{As}_{30}\text{Se}_{34}\text{S}_{34}\text{Sb}_2$ , 3 —  $\text{As}_{20}\text{Se}_{38}\text{S}_{38}\text{Sb}_2$ , 4 —  $\text{As}_{10}\text{Se}_{44}\text{S}_{44}\text{Sb}_2$ , 5 —  $\text{Se}_{49}\text{S}_{49}\text{Sb}_2$ .

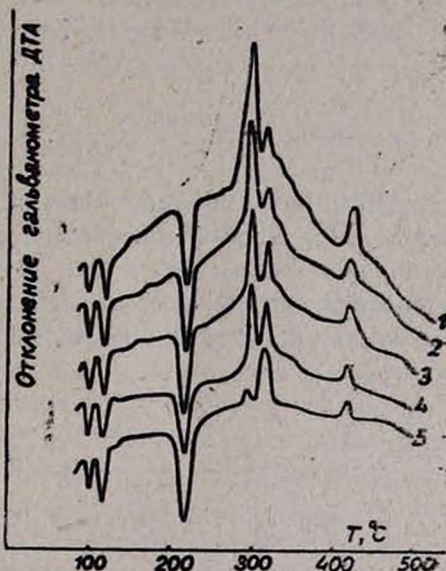


Рис. 3. Дериватограммы составов стекол с различным содержанием сурьмы. 1 —  $\text{As}_{30}\text{Se}_{34}\text{S}_{34}\text{Sb}_2$ , 2 —  $\text{As}_{20}\text{Se}_{32}\text{S}_{33}\text{Sb}_4$ , 3 —  $\text{As}_{20}\text{Se}_{31}\text{S}_{31}\text{Sb}_6$ , 4 —  $\text{As}_{25}\text{Se}_{31,5}\text{S}_{31,5}\text{Sb}_{12}$ , 5 —  $\text{As}_{25}\text{Se}_{29,5}\text{S}_{29,5}\text{Sb}_{16}$ .

Таким образом, анализ дериватограмм показывает, что в процессе стеклообразования в системе  $\text{As—Se—S—Sb}$  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  $\text{As—Se—S—Sb}$ , обеспечивающего получение химически однородных стекол с воспроизводимыми физико-химическими параметрами.

**As-Se-S-Sb ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԱՊԱԿԵԳՈՑԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ  
ՔՆԹԱՑՔԻ ՀԻՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ-ԹԵՐՄԻԿ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ**

Վ. Գ. ԶԱՎԱԴՅԱՆ, Ռ. Յ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ն. Ա. ԻՍՐԱՅԵԼՅԱՆ,  
Լ. Լ. Գ. ՀՈՒՆԱՆՅԱՆ

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

Դերիվատոգրամների վերլուծության հիման վրա պարզված է, որ As-Se-S-Sb համակարգում ընթանում են ծծմբի ատոմի միջանկյալ էկզոթերմիկ միացումներ՝ առավելագույն ծարիրի 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. Канндевосян, 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. В в е д е н и е

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.

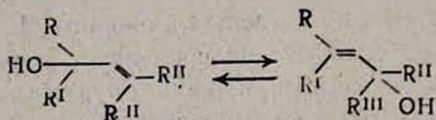
Для обоих направлений характерно изменение местоположения кратных связей, несмотря на то, что первые в основном являются внутримолекулярным, а вторые—межмолекулярным процессами.

## 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-a [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 Гаммета.

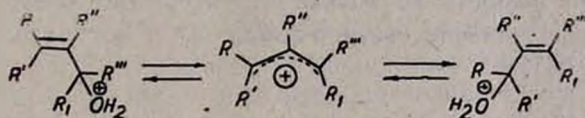
Для изомеризации монозамещенных аллиловых спиртов наряду с минеральной кислотой необходимы высокие температуры [27, 29], двухзамещенные же ( $\alpha, \alpha$ - или  $\gamma, \gamma$ -) спирты изомеризуются даже при комнатной температуре и в более разбавленных растворах кислот [30], что объясняется понижением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

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

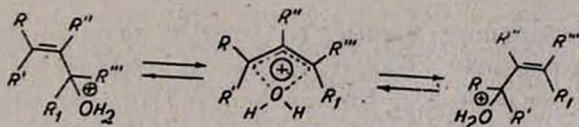


того или иного изомера определяется его термодинамической устойчивостью. Иногда равновесие смещается в сторону образования изомеров, претерпевающих изменения в условиях реакции. Таким примером может служить изомеризация  $\gamma$ -галоген- или  $\gamma$ -алкоксиаллиловых спиртов, которые количественно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

Общепризнано, что аллильные изомеризации, катализируемые кислотами, протекают через промежуточно образующиеся сопряженные кислоты  $R-\overset{+}{O}H_2$ , превращающиеся по  $S_N2$ -,  $S_N2'$ - или  $S_N1$ -механизмам в конечные продукты. Было установлено, что аналогично  $S_N1$ -реакциям сольволиза бензилгалогенидов электрононорные 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—карбокатионный 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 карбокатион,



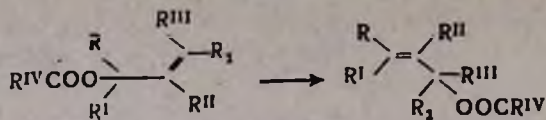
а при  $S_N1'$  оно является ионной парой, где мигрирующая молекула воды жестко связана с аллильной системой.



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)

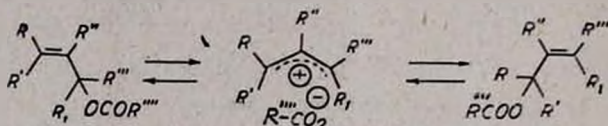
Досконально изученная Бартоном и Ингольдом [78—83] изомеризация аллиловых сложных эфиров является одной из разновидностей ацилотропных перегруппировок.



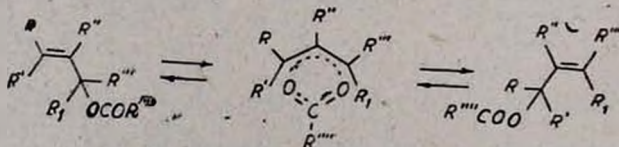
Эти реакции также часто катализируются кислотами [84, 85] и очень часто подвергаются автокатализу [84, 86, 87], однако, по мнению многих авторов, кислотный катализ не является обязательным условием [84, 88, 89].

Накоплен ряд данных относительно структурных воздействий на изомеризацию аллиловых эфиров. Так, например, выяснено, что изомеризация  $\alpha$ -или  $\gamma$ -замещенных аллиловых систем протекает только в жестких условиях [90], тогда как в отсутствие заместителей [91] достаточно комнатной температуры. Установлено также, что если изомеризация  $\alpha$ -арил- $\gamma$ -алкилзамещенных аллиловых эфиров протекает при низкой температуре [92], то для изомеризации  $\alpha,\beta$ -диалкил- $\gamma$ -арилаллиловых эфиров необходимо нагревание до 100° [93]. На легкость изомеризации определенное влияние оказывают и заместители в кислотной части: группы, повышающие устойчивость карбоксильного 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  $\alpha$ -фенил- $\gamma$ -метилаллилового эфира бензойной кислоты [92],  $\alpha,\gamma$ -диметилаллилового эфира *n*-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 каталитических 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

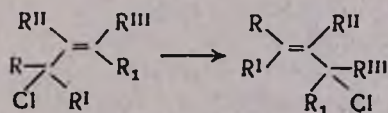


Робинсон [99] не считают однозначным доказательством  $S_N1'$ -механизма факт превращения карбоксильного кислорода в эфирный при изомеризации  $\alpha$ -фенилаллилового эфира нитробензойной кислоты [100, 101] и  $\alpha$ -фенил- $\gamma$ -металлилового эфира *p*-нитробензойной кислоты [102], т. к., по 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  $\alpha,\gamma$ -диметилаллилового эфира *p*-нитробензойной кислоты с меченым 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 аниотропной 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 карбокатионный характер [95]. Установлено, что аллиловые простые эфиры в присутствии серной кислоты также подвергаются изомеризации, приводя к равновесной смеси структурно изомерных соединений [104].

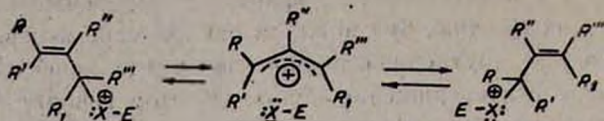
### 3. Изомеризация аллилгалогенидов (галлотропия)

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.

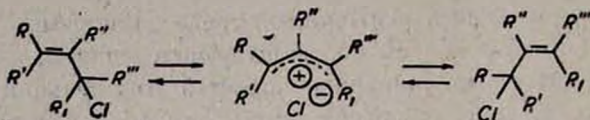


Имеются данные о возможности применения в качестве катализатора серебра и его окиси [22], бромиды кальция и этилата натрия [23]. Было установлено, что изомеризация третичных аллилхлоридов протекает и без катализатора при нагревании [124—127], и даже при комнатной температуре [128—132]. Замечено также, 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-

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

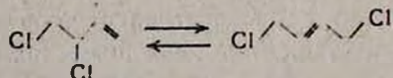


Предполагается, что внутримолекулярные некаталитические изомеризации осуществляются через промежуточное образование ионных пар [1, 2].



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].



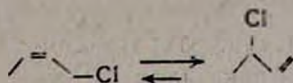
Согласно [148], взаимопревращение дихлорбутенов легко можно осуществить в ректификационных колонках в присутствии хлорной меди, причем количество 3,4-дихлор-1-бутена в смеси можно довести до 99%. Эта реакция катализируется также хлоридами алюминия, цинка и железа; процесс, как правило, экзотермичен [149].

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 алюмооксидов или *gumbrin*-а изомеризация  $\gamma$ -метилаллилхлорида в  $\alpha$ -метилаллилхлорид является обратимым процессом первого порядка, при этом по-

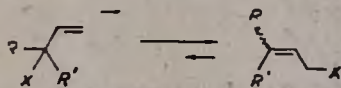


вышение температуры приводит к уменьшению количества второго изомера [154].



Перспективен фотохимический метод изомеризации аллилгалогенидов [155, 156].

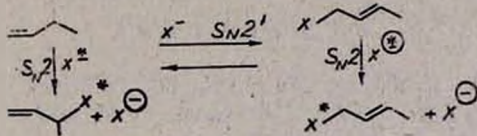
Устанавливающееся при изомеризации аллилгалогенидов равновесие смещено в сторону термодинамически более устойчивого алкена. Поэтому в первично-вторичных или первично-третичных аллилхлоридах [133, 157], а также бромидов [42, 45, 135] равновесие всегда смещено в сторону первичного изомера.



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  $\alpha$ -и  $\gamma$ -металлилхлоридов в ацетонитриле протекает по  $S_N 2'$ -механизму, в то время как реакция обмена меченым хлором — по  $S_N 2$ .



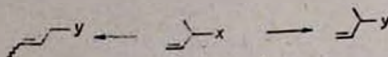
#### 4. Реакции обмена

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  $S_N 2'$ -механизму, скорости реакции обмена, которая осуществляется по  $S_N 2$ -механизму. Однако здесь определенные затруднения связаны с сопутствующими  $S_N 1$ - и  $S_N i'$ -реакциями. Тем не менее, ряд авторов показал, что скорость реакции обмена с литий бромидом (меченый), протекающей по  $S_N 2'$ -механизму, в случае  $\gamma$ -металлилбромида в три раза выше, чем в случае  $\alpha$ -металлилбромида [135, 161, 162].

В последние годы установлено, что хлориды меди катализируют галоидный обмен в аллилгалогенидах [163—165], причем в случае  $\alpha$ -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  $\alpha$ -фенилаллилового эфира *n*-нитробензойной кислоты в хлорбензоле под действием радиоактивной *n*-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 алкенов, 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. Jefferson, F. Schelmann, Quart. Rev., 1968, 391.
6. H. J. Hausen, R. Schmid, 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. Hulla, Chem. Rev., 37, 323 (1945).
10. F. Tibor, 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. Цукерваник, 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. Вардапетян, Канд. дисс., Ереван, 1970, стр. 152.



16. И. П. Цукерваник, в сб. «Химия в Узбекистане», Изд. «Наука» Узб. ССР, 1965, 8.
17. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», М., 1967.
18. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пишаян, Арм. хим. ж., 33, 38 (1980).
19. Ш. О. Баданян, М. С., Саргсян, С. К. Вардалетян, 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); С. А., 68, 49041 (1968).
24. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1948, 1932.
25. E. A. Braude. Ind. (London), 1953, 239.
26. G. A. Brenton, J. A. Parker. Chem. Ind. (London), 1958, 1516.
27. Пат. США 2373956 (1945); С. А. 42, 4195 (1945).
28. Пат. США 2435078 (1948); С. А. 42, 4195 (1948).
29. W. G. Young, K. Nozaki, R. Warner, J. Am. Chem. Soc., 61, 2564 (1939).
30. И. Н. Назаров, И. Н. Азербайев, В. Н. Ракчеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 419.
31. J. D. Roberts, W. G. Young, S. Winsteln, 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., 1946, 128.
35. A. Valeur, H. Luce, Bull. Soc. Chim. France, 1920, 611.
36. К. К. Ингольд. Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1969.
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., 1946, 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. Waigbt, J. Chem. Soc., 1953, 419.
43. E. A. Braude, P. H. Gore, J. Chem. Soc., 1959, 41.
44. M. Julla, 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. Bunnett, 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. McComble, 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. Melombie, J. Chem. Soc., 1944, 134.
53. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, I. 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. L. 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. Comeron, 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. Гаурилов, Е. Н. Звонкова, Р. П. Евстигнеева, ЖОХ, 7, 1783 (1971).
70. Т. П. Черныш, Е. Г. Корешкова, А. Л. Мельникова, Г. Н. 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. Морзян, А. Г. Мурадян, Г. А. Егиазарян, А. К. Товмасын, 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, 2317.
78. H. Burton, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1928, 904.
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., 1953, 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. Melsenheimer, W. Schmidt, G. Schäfer, Ann., 501, 131 (1953).
88. Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1958, 4318.
89. H. L. Goering, 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. Goering, M. M. Pombo, J. Am. Chem. Soc., 82, 2515 (1960).
94. Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1958, 4323.
95. H. L. Goering, R. W. Greiner, J. Am. Chem. Soc., 79, 3464 (1957).
96. H. L. Goering, E. F. Silversmith, J. Am. Chem. Soc., 77, 1129 (1955).
97. R. A. Sneed, J. Am. Chem. Soc., 82, 4261 (1960).
98. H. L. Goering, 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. Goering, Record Chem. Progr., 21, 209 (1960).
103. J. Pocker, Proc. Chem. Soc., 1959, 226.
104. I. Elphinstoff-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. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН СССР, 113, 828 (1957).
115. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Tetrah. Lett., 1957, 241.
116. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фурсов, 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. Kirmann, 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. Ultee, 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. Лэзтс, ЖОХ, 28, 3096 (1958).
128. А. Н. Пудовик, Н. А. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
129. И. Н. Назаров, И. Н. Азербай, В. Н. Ракчеева, ЖОХ, 18, 656 (1948).
130. И. Н. Назаров, И. Н. Азербай, ЖОХ, 18, 414 (1948).
131. G. Valkanas, E. S. Walght, J. Chem. Soc., 1959, 2720.
132. E. S. Walght, M. Weinstock, Proc. Chem. Soc., 1961, 334.
133. M. S. Kharasch, I. Kritchewsky, 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. Winsteln, 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. Margolls, 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. Miglinac, M. Francis, Compt. rend., 262C, 488 (1966).
144. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).
145. А. А. Петрова, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, 27, 1805 (1957).
146. J. Lecocq, Виш-Нол, Compt. rend., 224, 658 (1947).
147. С. В. Антишулер, Р. М. Флид, А. А. Энглин, Нефтехим., 11, 440 (1971).
148. Пат. Германии 1802385 (1969); С. А., 72, 42726 (1970).
149. Пат. Германии 1108206 (1958); С. А., 56, 326 (1962).
150. Пат. Германии 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. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 321.
158. P. B. D. De lu 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. Бадинян, ЖОрХ, 10, 1122 (1974).
164. А. Г. Мурадян, С. М. Габриелян, Н. М. Морлян, М. К. Мардоян, Ш. О. Бадинян, 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. Бадинян, Арм. хим. ж., 28, 772 (1975).
167. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, Н. М. Бейлерян, Ш. О. Бадинян, 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

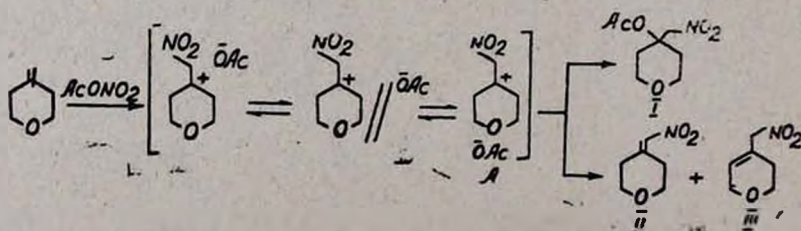
Изучено взаимодействие 4-метилентетрагидропирана с ацетилнитратом, приводящее к продуктам присоединения и еновой реакции. Показано, что полученные нитросоединения являются удобными синтонами для синтеза различных соединений тетрагидро- и дигидропиранового рядов.

Библ. ссылок 8.

Успехи химии 4-метилентетрагидропирана (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-2H-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 нерегиселективной. Как показывает анализ ГЖХ и ПМР спектроскопических данных, соотношение еновых продуктов почти не зависит от температуры реакции ( $II : III \approx 1 : 2$ ).

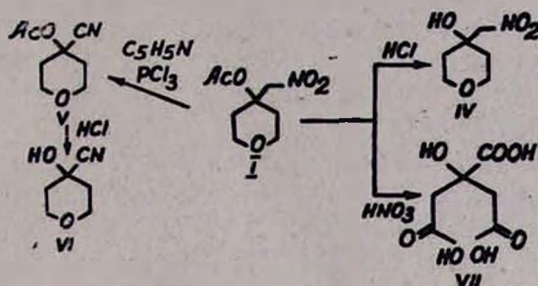
Эти факты говорят, по-видимому, о том, что на первой стадии реакции образуется 4-нитрометил-4-тетрагидропиранильный карбокатион (A), который при низкой температуре в основном реагирует с ацетатным анионом, а при повышении температуры, как и следовало ожидать, проявляет склонность к депротонированию. 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 катионоидной частицы (либо карбокатион, либо одна из ионных пар). Косвенным подтверждением этого вывода является тот факт, что тетрагидропиранильные карбокатионы, генерированные различными путями, приводят к разному соотношению дигидропиранов [6].



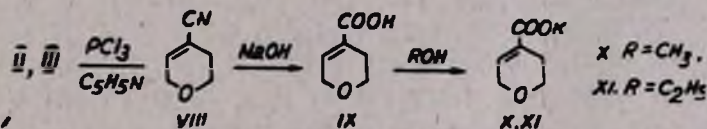


Нитроацетат I, как и еновые продукты II, III, могут служить удобными синтонами для получения различных соединений тетрагидро- и дигидропиранового рядов.

Так, при гидролизе I конц. соляной кислотой образуется 4-гидрокси-4-нитрометилтетрагидропиран (IV), а при взаимодействии с треххлористым фосфором—4-ацетокси-4-цианотetraгидропиран (V). Последний кислотным гидролизом переведен в 4-гидрокси-4-цианотetraгидропиран (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-2H-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. 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. С<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено %:

С 50,35; Н 6,39; N 9,79. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1350, 1520 ( $\text{NO}_2$ ), 1600, 1635 ( $\text{C}=\text{C}$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 5,95 м ( $\text{CH}=\text{}$ ), 4,82 уш. с ( $\text{CH}_2\text{NO}_2$ ), 4,1 м ( $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 3,72 т ( $J=6$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 6,93 м ( $=\text{CHNO}_2$ ), 1,9—2,4 м ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ). 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.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Вычислено %: С 47,29; Н 6,40; N 6,89. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1375, 1550 ( $\text{NO}_2$ ), 1750 ( $\text{CO}$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,92 с (3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1,7—2,15 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 3,45—3,75 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 4,83 с (2Н,  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ ).

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-Гидроксн-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.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Вычислено %: С 44,72; Н 6,83; N 8,67. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1375, 1560 ( $\text{NO}_2$ ), 3250—3330 ( $\text{OH}$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,33—1,6 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 3,37—3,61 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3,95 уш. с (1Н,  $\text{OH}$ ), 4,4 с (2Н,  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ ).

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.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Вычислено %: С 56,80; Н 6,50; N 8,20. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2260 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1755 ( $\text{CO}$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,05 с (3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1,9—2,3 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 3,55—3,85 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ).

4-Гидроксн-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.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ . Вычислено %: С 56,68; Н 7,08; N 11,02. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2250 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3100—3550 ( $\text{OH}$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,55—2,15 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 3,5—4,0 м (4Н,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 4,4 с (1Н,  $\text{OH}$ ).

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,  $\delta$ , м. д.: 2,88 с, 2,90 с ( $\text{CH}_2$ ).



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.  $C_6H_7NO$ . Вычислено %: С 66,05; Н 6,42; N 12,84. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1635 (C=C), 2235 (C≡N). ПМР спектр  $\delta$ , м. д.: 1,9—2,4 м 2Н,  $OCH_2CH$ , 3,72 т (2Н,  $OCH_2CH_2$ ), 4,15 м (2Н,  $OCH_2CH$ =), 6,6 м (1Н, CH=).

4-Карбокси-5,6-дигидро-2Н-пиран (IX). К раствору 6,0 г (0,15 моля) 5% раствора едкого кали 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 поташа, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,5 г (71%) 4-карбокситоксид-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.  $C_7H_{10}O_3$ . Вычислено %: С 59,15; Н 7,04. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1640 (C=C), 1710 (CO). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,05—2,45 м (2Н,  $OCH_2CH_2$ ), 3,7 с (3Н,  $CH_3$ ), 3,55—3,8 м (2Н,  $OCH_2CH_2$ ), 4,05—4,25 м (2Н,  $OCH_2CH$ =), 6,75—6,95 м (1Н, =CH).

б. Аналогично из 3 г (0,023 моля) IX и этилового спирта получают 1,5 г (42%) 4-карбокситоксид-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.  $C_8H_{12}O_3$ . Вычислено %: С 61,12; Н 7,81. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1715 (CO), 1650 (C=C).

#### ԱՅՑՆԻՆԻՏԲԱՏԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ 4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏԲԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻՆ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Ս. ՍԱՐԿՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլենտետրահիդրոպիրանի և ալկոհոլների փոխազդեցությունը, որը բերում է միացման և ենային ռեակցիաների արգասիքների առաջացմանը:

Ցույց է տրված, որ ստացված արգասիքները հանդիսանում են հարմար ելանյութեր տետրահիդրո- և դիհիդրոպիրանային շարքի միացությունների 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.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

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. Хизанцян, 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. Сюрин, 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. Хизанцян, Арм. хим. ж., 30, 743 (1977).
7. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. I, 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)-метилпипразолиды адипиновой и терефталевой кислот использованы в качестве сомономеров в реакциях полиамидирования и полиэтерификации. Изучены свойства образующихся полимеров.

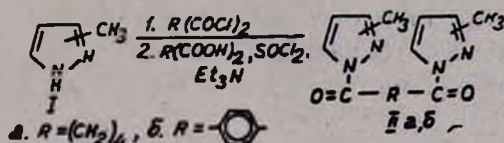
Библ. ссылок 4.

Для получения полиамидов и полиэфиров часто используют ди-галогенангидриды 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 полиамидирование с успехом можно осуществлять, используя вместо хлорангидридов дикислот их диазолиды, в частности, динимидазолиды и дитриазолиды. С целью изучения влияния природы



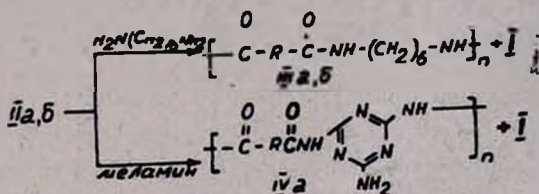
азола на реакции полиамидирования и полиэтерификации и расширения области применения нового метода синтеза нами осуществлена поликонденсация диамидов адипиновой и терефталевой кислот на основе технически доступного 3(5)-метилпиразола [3] с диаминами и диолами. Установлены оптимальные условия реакции 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  $\text{SOCl}_2$  с 3(5)-метилпиразолом (I), причем акцептором  $\text{HCl}$  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 IIa,б довольно легко взаимодействуют с гексаметилендиамином в среде диметилформамида (ДМФА) и меламинам в расплаве, приводя к полиамидам III и IV;

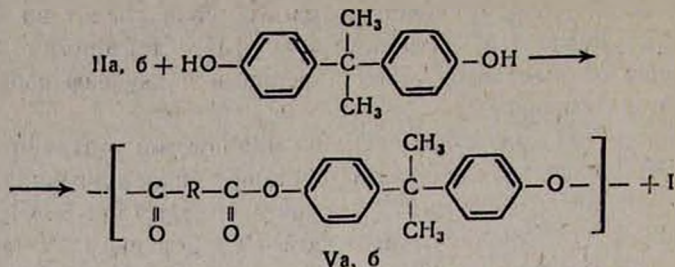


В процессе синтеза освобождается 3(5)-метилпиразол (I). Полиамиды IIIa, б, представляющие собой мелкодисперсные порошки, самопроизвольно выпадают в осадок. Приведенная вязкость 0,5% раствора IIIa в 85% муравьиной кислоте составляет 0,35 (мол. м.  $5,90 \cdot 10^3$ ), а IIIб в 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,13. Одним из интересных свойств полученных олигоамидов является то, что при последующей твердофазной термической поликонденсации происходит нарастание степени их полимеризации. Так, при нагревании IIIa, б при  $200^\circ$  в инертной атмосфере (азот) в вакууме в течение 4 ч соответствующие значения приведенной вязкости для IIIa повышаются до 0,60 (мол. м.  $12,60 \cdot 10^3$ ), для IIIб—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 a, б в условиях высокотемпературной поликонденсации взаимодействует с 2,2-бис(п-оксифенил)пропаном

(диан), образуя полиэфиры адипиновой (Va) и терефталевой (Vб) 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 Vб.

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 Уббелюде. Молекулярные массы (мол. м.) полиамидов определены по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, коэффициенты K и  $\alpha$  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 абс. 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 абс. бензола). Найдено %: N 19,65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ . 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 абс. эфира при перемешивании по каплям добавляют 39,2 г (0,33 моля) хлористого тioniла 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 абс. бензола).

**Ди-3(5)-метилпиразолид терефталевой кислоты (IIб).** Аналогично из 32,8 г (0,4 моля) I и 20,3 г (0,1 моля) дихлорангидрида терефталевой кислоты получают 22,0 г (75%) IIб с т. пл. 157° (из абс. бензола). Найдено %: N 18,60.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ . 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 меламинам (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(п-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 петролевым 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 ՊՈԼԻԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԵՐԶԸ ԵՐԿԶԻՄՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԴԻՊԵՐԱԶՈԼԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ս. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԻԱԶՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՅՅԱՆ, Ա. Խ. ՄԱՀՄՈՒԴՅԱՆ,  
Է. Գ. ԴԱՐԲԵՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

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

Ուսումնասիրված 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.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. A. Staab, Chem. Ber., 90, 1326 (1957).
2. F. Hayano, H. Komoto, 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 «Нацрт», Ереван

Поступило 8 IV 1985

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

Рис. 3, табл. 1, библиографических 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 ксилол, 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 ксилол 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).

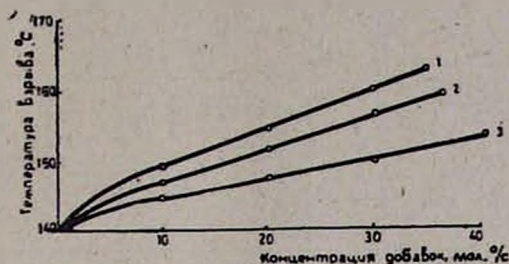


Рис. 1. Зависимость температуры взрыва смеси (винилацетилен-ароматические соединения) от мольной концентрации добавок: 1 — ксил, 2 — толуол, 3 — бензол.

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]

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

Отсюда теплоемкость смеси

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

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 ± 1,3) [10],  $\alpha$  — тепловой коэффициент, равный 0,25

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

Однако по Тюдешу [11], при больших значениях  $Q$ ,  $\alpha$  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,  $C_{00} = 66$  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			Флегметизация и ингибирование выше критической концентрации	
		температура разложения смеси, °С	концентрация, мол. %	теплоемкость, кал./моль·град	концентрация добавок, мол. %	теплоемкость, кал./моль·град
Ксилол	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  $C_{ж} = 2,8$  кал/моль·град,  $H_{ж} = 4,3$  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]

$$C_{00} = C_t^a + \frac{b}{a} C_t^b,$$

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 ( $b_{\text{КСЛ}}=34$  мол.%) она разлагается при 162°, в то время как выше граничных условий ( $b_{\text{КСЛ}}=35$  мол.%), когда  $C_{\text{об}} \geq 66$  кал/моль·град, смесь не претерпевает разложения вплоть до 200°, а превращается в заполимеризовавшуюся массу желтого цвета.

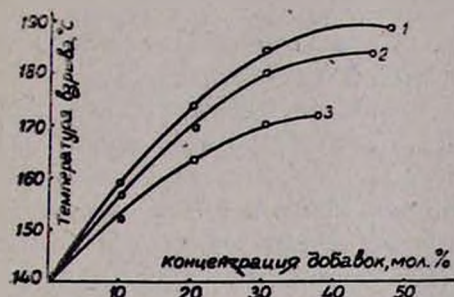


Рис. 2. Зависимость температуры взрыва смеси (винилацетилен-альдегиды) от мольной концентрации добавок: 1 — муравьиного, 2 — уксусного, 3 — пропионового альдегидов.

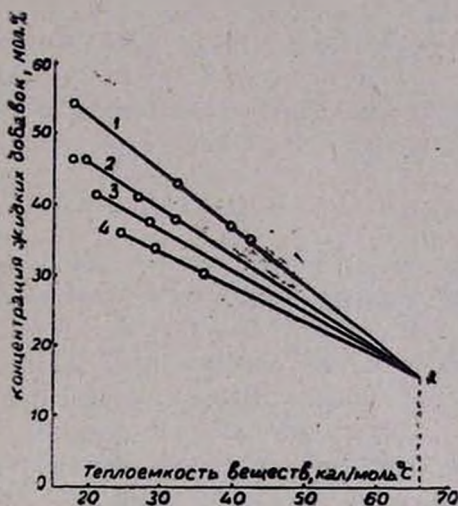


Рис. 3. Зависимость концентраций жидких добавок к винилацетилену от их теплоемкостей: 1 — ароматические соединения, 2 — органические спирты, 3 — органические альдегиды, 4 — органические кислоты.

Опытные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что ацетальдегид, который образуется в качестве побочного продукта гидратации ацетилена при получении винилацетилена, 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  $\approx 59$  кал/моль·град, кислот —  $\approx 57$ , спиртов —  $\approx 61$ , 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 винилацетилена 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  $2000 \times 4$  мм, 5% apiezon L на chromosorb 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 см<sup>3</sup>, 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 сопровождалось взрывом при достижении температуры 140°.

### ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԴԱՆԴԱԴՆՑՈՒՄԸ ԵՎ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ

Է. Տ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ և Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Վինիլացետիլենի էկզոթերմիկ պոլիմերացումը դանդաղեցնող հավելումների գործնականորեն գտնված և տեսականորեն հաշված քանակների համեմատությամբ որոշված է վինիլացետիլենի և օրգանական միացությունների սարքեր հավելումների խառնուրդի կրիտիկական ջերմունակությունը (66 կալ մոլ. առա.), որից բարձր արժեքների դեպքում տեղի չի ունենում վինիլացետիլենի պայթյունով քայքայումը:

### 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. Keister, 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. Матнишян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
7. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 35, 745 (1982).
8. С. Т. Барсамян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
9. M. Evans, M. Polany, 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. Тюдди, 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 каталитическое 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 каталитическое действие гидридов обусловлено присутствием атомарного во-

дорода. 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 выяснения 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 см<sup>3</sup>/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

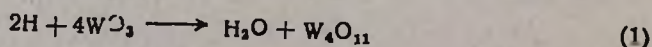
Результаты опытов изменения окраски  $WO_3$   
в зависимости от температуры

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

A—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 673K.

B—соответствует серии опытов, в которых  $WO_3$  помещался на катализаторе  $ZrNiH_3$ . Из таблицы видно, что первая восстановленная форма синего цвета образуется при 523K. 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 ( $H_{0.35}WO_3$ ).

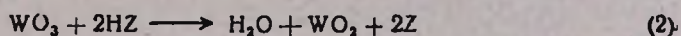
Для выяснения состава первой восстановленной формы, полученной в наших опытах, был проведен рентгеноструктурный анализ. Анализ показал, что в рентгенограмме образца имеются характерные линии водородной бронзы вольфрама.

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 реагирующим 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 тор.

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 восстанавливающего 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 H 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. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc., A196, 445 (1956).
4. R. B. Levy, M. Boudart, Science, 181, 547 (1973).
5. S. Khooblar, J. Phys. Chem., 68, 411 (1964).
6. M. Boudart, M. A. Vannice, J. E. Benson, Zett. 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 ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН 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 —  $C=O$  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 трубки 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  $см^3/мин$  подавалась снизу через активный компонент в зону реакции. Вторая часть поступала в ловушку с ацетальдегидом, насыщалась парами последнего и через капилляр со скоростью 3  $см^3/мин$  поступала в зону инертного компонента. Парциальное давление альдегида в струе водорода регулировалось с помощью термостатирования 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.

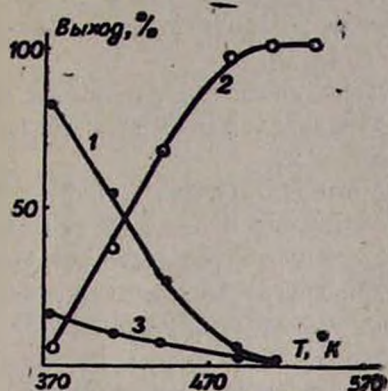


Рис. 1. Температурная зависимость выхода спирта (1), метана (2) и непрореагировавшего ацетальдегида, (3)  $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^0 = 15 \text{ тор}$ .

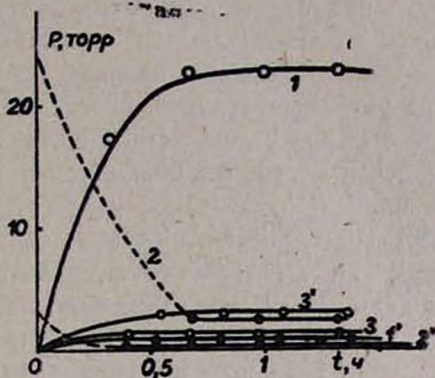
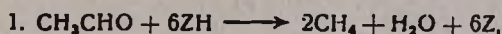
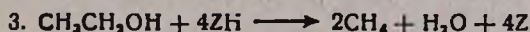
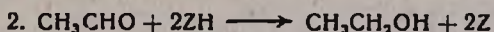


Рис. 2. Кинетические кривые накопления спирта (1, 1'), метана (3, 3') и расхода ацетальдегида (2, 2') при гидрогенизации ацетальдегида. 1', 2', 3' — при  $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^0 = 3 \text{ тор}$ , 1, 2, 3 — при  $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}^0 = 25 \text{ тор}$ ,  $T = 410 \text{ K}$ .

Интересно отметить, что при сравнительно низких температурах (например, при 375K) выход спирта составляет 80% от исходного альдегида. 15% альдегида остается непрореагировавшим. С повышением температуры наблюдается уменьшение выхода спирта и рост содержания метана. При температуре 500K 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 410K. 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 альдегидов 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, больше половины 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  $P_{\text{СН}_3\text{СНО}} = 3 \text{ тор}$  выход спирта составляет около 30% от израсходованного ацетальдегида, то при  $P_{\text{СН}_3\text{СНО}} = 25 \text{ тор}$  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.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

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-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА)

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

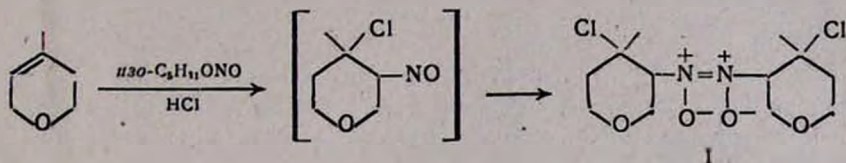
Поступило 30 XI 1984

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

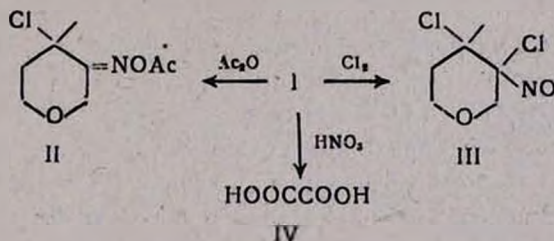


в эту реакцию, довольно разнообразны, в литературе отсутствуют аналогичные исследования в ряду дигидропиранов, в том числе для промышленно доступного 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП). Удачное решение этого вопроса позволило бы, с одной стороны, выяснить особенности реакционной способности дигидропиранов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

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

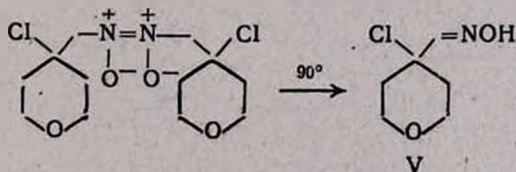


бис(4-Метил-3-нитрозо-4-хлортетрагидропиран) взаимодействует с уксусным ангидридом при  $80-90^\circ$ , образуя ацетат II соответствующего оксима. При хлорировании I получается 3,4-дихлор-4-метил-3-нитрозотетрагидропиран (III), а при окислении азотной кислотой—щавелевая кислота (IV).



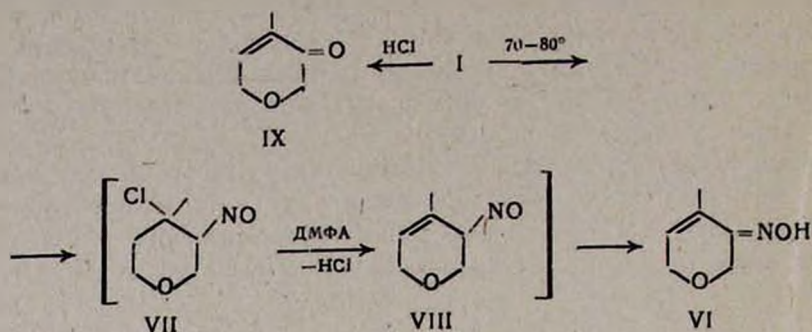
Как видно из вышеизложенного, димер I дает реакцию, характерную для оксимов, хотя при растворении в хлороформе и даже при кипячении в толуоле он не переходит в соответствующий оксим.

В отличие от I его изомер—бис(4-нитрозометил-4-хлортетрагидропиран), полученный ранее нами при взаимодействии 4-метилентетрагидропирана с нитрозилхлоридом [3], при нагревании в толуоле при  $90^\circ$  превращается в оксим V.



При нагревании ( $70-80^\circ$ ) 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 неопределенное нитрозосоедине-

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



Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии I с разбавленной соляной кислотой. Образующийся 4-метил-6,7-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 %: С 44,40; Н 6,38; N 9,00; Cl 21,40.  $C_{12}H_{20}Cl_2N_2O_4$ . Вычислено %: С 44,03; Н 6,00; N 8,56; Cl 21,77. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1390, 1380, 1320, 1305 (*цис*-димер); 1270, 1220 (*транс*-димер) [4]. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,9 с (3H,  $CH_3$ ), 1,82—2,2 м (1H,  $CH_2$ ), 2,55—3,1 м (1H,  $CH_2$ ), 3,9—4,3 м (4H,  $CH_2OCH_2$ ), 5,75 т (1H,  $CHNO$ ).

**3-Ацетоксиимино-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°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4940,  $d_4^{20}$  1,2301. Найдено %: С 46,30; Н 6,00; N 7,00; Cl 17,62.  $C_8H_{12}ClNO_3$ . Вычислено %: С 46,71; Н 5,84; N 6,81; Cl 17,27. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1638 ( $C=N$ ), 1775 ( $C=O$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,83 с (3H,  $CH_3$ ), 2,08 с (3H,  $CH_3CO$ ), 2,2—2,3 м (2H,  $CH_2CH_2O$ ), 3,75—4,0 м (2H,  $OCH_2CH_2$ ), 4,05 д и 4,90 д (2H,  $OCH_2C=$ ,  $J_{AB}=13,2$  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 %: С 36,73; Н 4,67; N 7,50; Cl 36,30.  $C_6H_9Cl_2NO_2$ . Вычислено %: С 36,30; Н 4,54; Cl 36,30; N 7,70. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1575 ( $N=O$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,05 с (3Н,  $CH_3$ ), 2,4—3,1 м (2Н,  $CH_2CH_2O$ ), 3,41 д и 3,95 д (2Н,  $OCH_2C$ ,  $J_{AB} = 12$  Гц), 3,95—4,2 м (2Н,  $OCH_2CH_2$ ).

**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 %: С 44,36; Н 6,21; Cl 22,14; N 9,00.  $C_6H_{10}ClNO_2$ . Вычислено %: С 44,03; Н 6,00; Cl 21,77; N 8,56. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1100 (COC), 3140—3400 (ОН), 1640 ( $C=N$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,6—1,9 м (4Н,  $CH_2CC H_2$ ), 3,43 т (4Н,  $CH_2OCH_2$ ,  $J=5$  Гц), 7,28 с (1Н,  $CH=$ ).

**Оксим 4-метил-3,6-дигидро-2Н-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 %: С 56,49; Н 6,56; N 9,38.  $C_6H_9NO_2$ . Вычислено %: С 56,68; Н 7,07; N 9,07. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1590 ( $C=C$ ), 1650 ( $C=N$ ), 3200—3350 (ОН). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,65—1,8 м (3Н,  $CH_3$ ), 2,90 уш. с (1Н, ОН), 4,0—4,2 м (2Н,  $CH_2CH=$ ), 4,5 с (2Н,  $CH_2C=$ ), 5,9—6,1 м (1Н,  $-CH=$ ).

б. К смеси 1,1 г (0,01 моля) IX и 0,83 г (0,012 моля) солянокислого гидроксилamina 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-2Н-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 %: С 64,00; Н 7,00.  $C_6H_8O_2$ . Вычислено %: С 64,28; Н 7,14. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,65—1,80 м (3Н,  $CH_3$ ), 4,0 с (2Н,  $OCH_2CO$ ), 4,17—4,4 м (2Н,  $OCH_2CH=$ ), 6,72—6,97 м (1Н,  $CH=$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., под ред. Г. Фойера, Изд. «Мир», М., 1972, т. 2, стр. 168.
2. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
3. 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. Разникова, А. Л. Чимишкин, ЖОрХ, 19, 2034 (1983).  
5. Словарь орг. соедин., 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

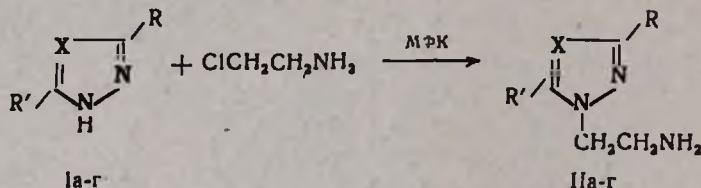
А. С. ПОГОСЯН, О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН,  
Г. В. АСРАТЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

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 температуры (110°) и длительностью проведения процесса (20—25 ч) [1].

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



- а. R=R'=H, X=CH; б. R=H, R'=CH<sub>3</sub>, X=CH и R=CH<sub>3</sub>, R'=H;  
в. R=R'=CH<sub>3</sub>, X=CH; г. R=R'=H, X=N.

Алкилирование осуществляется в системе жидкость—твердая фаза с применением в качестве органических растворителей бензола и диоксана, 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-г приведены в таблице.

### Экспериментальная часть

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



Общее описание алкилирования Ia-в β-хлорэтиламинол. К смеси 0,05 моля соответствующего пиразола, 0,15 моля NaOH, 0,005 моля катамина AB (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, %	Т кип., °C/1 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>	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
IIб*	86	61—62	1,5065	1,0319	1540, 1590, 3120, 3300, 3370	57,40	8,95	33,60	57,50	8,70	33,50
IIв	89	75—76	1,5030	1,0096	1550, 1570, 3120, 3300, 3370	60,60	9,30	30,10	60,40	9,40	30,17
IIг	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 (Iг) β-хлорэтиламинол. 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.).

#### ЛИТЕРАТУРА

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

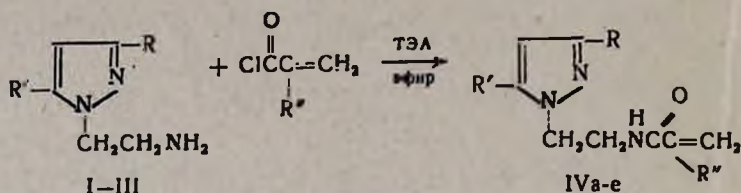
# СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-(ПИРАЗОЛИЛ-1)- ЭТИЛАКРИЛАМИДОВ

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.  $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ ; II.  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{H}$  и  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ; III,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ;  
 IV, а,  $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ; б,  $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{R}''=\text{CH}_3$ ; в,  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$  и  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  
 $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{R}''=\text{H}$ ; г,  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$  и  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{R}''=\text{CH}_3$ ;  
 д,  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}''=\text{H}$ ; е,  $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$ .

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 проацилирован в виде смеси изомеров ( $\text{CH}_3$  в 3 или 5 положениях кольца), поэтому и полученные соединения IVb,г представляют собой смеси изомеров в соотношениях 53 : 47 (IVb) и 51 : 49 (IVг).

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 азонизомасляной кислоты (ДАК).

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

Поли-IV а-е представляют собой белые порошки, растворимые в ДМФА, ацетоне и не растворимые в углеводородах и воде. Характеристические вязкости ( $[\eta]$ ) и температуры размягчения полученных полимеров приведены в табл. 2.



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

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° <sup>а</sup>			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° <sup>а</sup>			1530, 1550, 1620, 1650, 3300	21,60	21,73
IVe	61	Т. пл. 60—61° <sup>а</sup>			1520, 1550, 1620, 1650, 3340	20,50	20,26

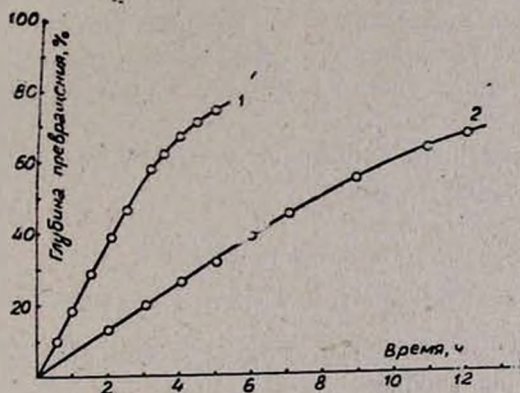
<sup>а</sup> Перекристаллизован из гексана.

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- IVa-e, 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
IVa	0,33	105—118
IVб	0,18	125—150
IVв	0,11	110—120
IVг	0,08	165—180
IVд	0,42	180—203
IVe	0,22	210—237

## Экспериментальная часть

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

**Общее описание ацилирования N-( $\beta$ -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  $5-10^\circ$ . 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  $70^\circ \pm 0,1^\circ$ . 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  $60^\circ/10$  мм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Дарбинян, А. С. Погосян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Арм. хим. ж., 38, 230 (1983).
2. А. С. Погосян, О. С. Атнарян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Э. Г. Дарбинян, 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, 26, 2186 (1984).

Армянский химический журнал, т. 38, № 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 «Найрит», 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°, [RCl]<sub>0</sub>=1,92 моль/л)

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

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

$$r = K_{набл.} \cdot C_{NaOH};$$

где  $r = \frac{C_{RCl}}{dt}$  — 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 ( $6,4-8,9 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ). При уменьшении концентрации щелочи  $< 1\%$  реакция замедляется в  $\sim 3$  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

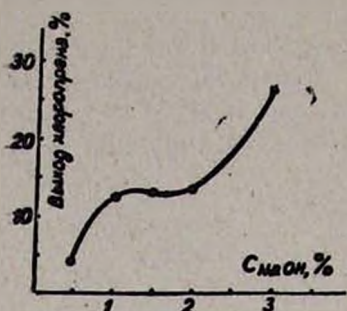


Рис. Зависимость выхода хлоропрена от содержания едкого натра (вес. %) в смеси с 15 вес. % хлористого натрия ( $\tau = 10 \text{ мин}$ ),

NaOH 1—2% выход хлоропрена составляет 12,5—13,5%. Из данных таблицы нетрудно заметить, что увеличение остаточной концентрации едкого натра до 3% приводит к одновременному увеличению скорости реакции и выхода хлоропрена (до 26%). Однако наблюдаемая прибавка в выходе хлоропрена не компенсирует увеличения потери щелочи в промышленных условиях. Следовательно, можно заключить, что процесс дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен при остаточной концентрации едкого натра до 1% протекает без каких-либо заметных изменений основных технологических показателей по сравнению с 2% щелочью.

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 термостатирования. Объем реакционной зоны  $100 \text{ см}^3$ . Пробы отбирались периодически и анализировались хроматографически на приборе «Цвет-100». Условия анализа: колонка стеклянная насадочная длиной 3 м с 15% полиэтиленгликоля (ПЭГ-1500) на хроматоне. Температура колонки программировалась от 50 до  $120^\circ$ , шаг программ  $20^\circ/\text{мин}$ . 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 $\gamma$ -ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИҚЯН, Г. В. КОВАЛЕВ и Л. И. БУГАЕВА

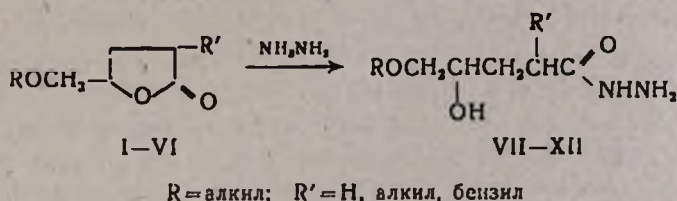
Ереванский государственный университет  
Волгоградский государственный медицинский институт

Поступило 18 VII 1984

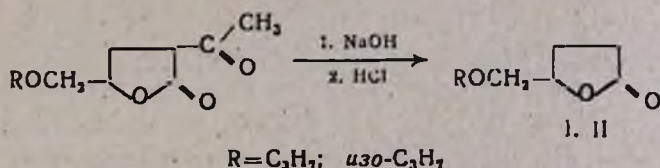
В литературе имеются данные о биологической активности гидразидов различных кислот, обладающих широким спектром действия [1, 2], однако отсутствуют сведения, относящиеся к гидразидам  $\gamma$ -оксикислот.

В настоящей работе приведены результаты исследования взаимодействия синтезированных нами ранее [3] 2-замещенных 5-алкокси-4-пентанолидов с гидразингидратом с целью получения новых гидразидов  $\gamma$ -оксикислот 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.).



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 незакрепленном 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 прикапывают 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,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1760 (C=O лактон); 1180, 1260 (COC).

**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°/2 мм,  $n_D^{20}$  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,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1760 (C=O лактон), 1180, 1250 (COC).

Таблица

Гидразиды 4-гидроксн-5-алкоксипентановых кислот VII—XII

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
					С	Н	N	С	Н	N	
VII	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	93	66—67	50,30	9,35	14,82	50,53	9,47	14,74	0,55
VIII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	97	64—65	50,20	9,20	15,06	50,53	9,47	14,74	0,53
IX	изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	90	82—83	57,00	10,50	12,30	56,90	10,34	12,07	0,58
X	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	91	101—102	61,55	10,60	10,40	61,31	10,95	10,22	0,55
XI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	97	106—107	64,50	8,40	10,35	64,29	8,57	10,00	0,60
XII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	96	110—111	65,10	9,05	9,70	65,31	8,84	9,52	0,57

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



танолита, 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 ( $\text{C}=\text{O}$  амидн.), 1260 ( $\text{COC}$ ), 1140 ( $\text{CO}$  в гидроксиле), 3300—3100 ( $\text{OH}$  и  $\text{NH}$ ),  $\delta_{\text{NH}}$ , 1630,  $\delta_{\text{NH}}$  1540. Для XI и XII также  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1600  $\nu_{\text{C-H}}$  3050.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Tabor, Н. Tabor, S. M. Roseatal, J. Biol. Chem, 208, 645 (1954).
- 2 Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Фармакол. и токсикол., 1964, 213.
3. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, 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,

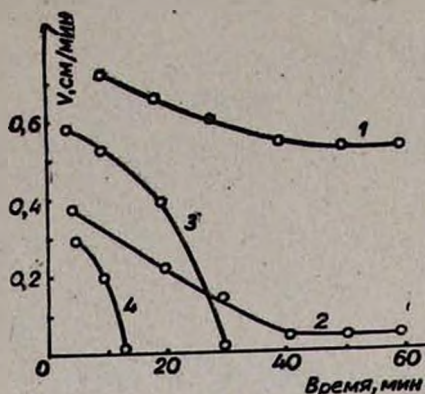


Рис. 1. Изменение скорости расслоения водно-стирольной эмульсии во времени при различных составах водной фазы: в 1 и 3 — Е-30, 8%, в 2 и 4 — 15%,  $K_2S_2O_8$  в 1 и 2 отсутствует, в 3 и 4 — 0,5% по весу мономера.

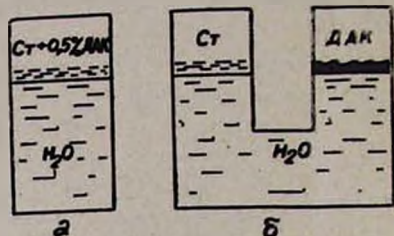
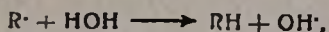


Рис. 2. Схемы статических опытов.

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 азонизомасляной 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



приводящей 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. Н. Седякова, Д. С. Мурадян, А. Н. Проведников, 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. Проведников, 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 противовоспалительную [5—7].

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

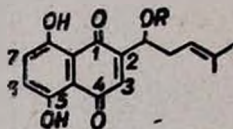
Высушенные измельченные корни (734 г) экстрагировали бензолом, экстракт упарили, остаток—темно-бордовое масло разделили на колонке с силикагелем (200 г, марка КСК, фракция 100—40μ). Элюированием петролейным эфиром получили три вещества (I—III), однородных по ТСХ (силуфол, система—петролейный эфир—ацетон,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

Вещество I,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , 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.  $91-92^\circ$  (из петролейного эфира),  $R_f$  0,27, ИК спектр ( $CHCl_3$ ),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1600 (аром.), 1725 ( $C=O$ ), 2800—3000 (ОН). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 12,36 с и 12,52 с ( $2 \times 1H$ , ОН), 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 ( $2 \times 3H$ ,  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=$ ). 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 ацетилшиконинном. Выход 0,02%.

Вещество III аморфно,  $R_f$  0,40. ИК спектр ( $CHCl_3$ ),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1595 (аром.), 1710 и 1720 ( $C=O$ ), 2800—3000 (ОН). 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 м. д. ( $2 \times 1H$ , ОН). 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. Щербановский, ХПС, 1972, 666.
4. А. С. Романова, Н. В. Тареева, Л. Н. Первых, Г. К. Калашникова, К. И. Боряев, Д. А. Пакалн, 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. Skibata, M. Inomata, F. Fukuyoka, Chem. Pharm. Bull., 25, 2392 (1977).
7. V. P. Papageorgiou, A. Winkler, A. N. Sargedos, G. A. Digenis, 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 ВИНТИ

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 алкилглицидилацетоуксусных 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, библиограф. ссылок 5.

Поступило 12 III 1984

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

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 К. А. КАРАПЕТЯН

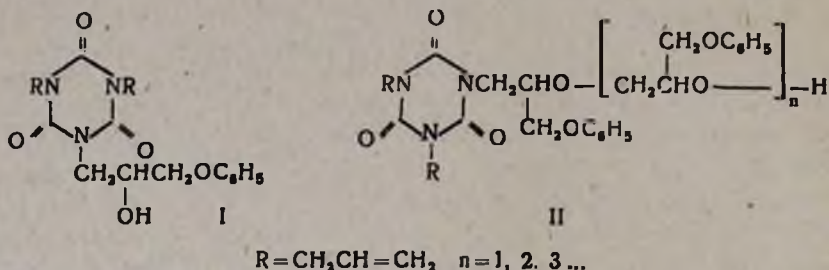
Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

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.

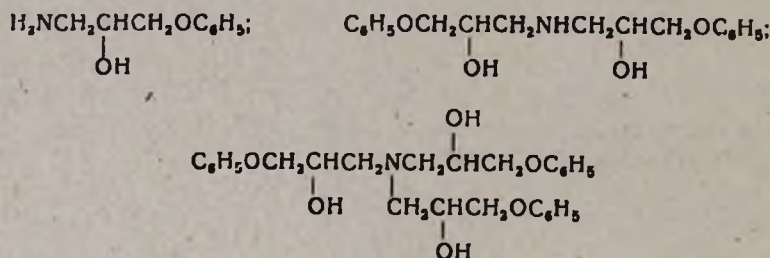
Для выяснения механизма отверждения эпоксидных смол указанными комплексами исследовали реакцию между  $\text{Co(ДАИЦ)}_2$ ,  $\text{Co(ДАИЦ)}_2(\text{NH}_3)_2$ ,  $[\text{Zn(ДАИЦ)Cl}]_2$ ,  $[\text{Zn(ДАИЦ)Cl}]_2(\text{NH}_3)_4$  и фенил-

глицидиловым эфиром (ФГЭ) при температуре  $170 \pm 0,5^\circ$  в течение 45 мин (ДАИЦ-диаллилизотиоциануратный 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 диаллилизотиоциануратными комплексами Co(II) и Zn(II), помимо продуктов I и II, образуются также аминсоединения:



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, библиограф. ссылки 12.

Поступило 13 X 1982

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 3833—85 Деп.

от 5 июня 1983 г.



**Ֆիզիկական բիմիա**

Մարդոյան Վ. Ա., Թավադյան Լ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Հեղուկ ֆազում  $\beta$ -ֆե-  
նիլէթիլէդրոպերօքսիդի և ջրածնի պերօքսիդի հետ կերբորային բուսել-  
պերօքսիդային ազդեկանքի ուսկցեանքի կենսական պարամետրերը 473

**Սօցալանական բիմիա**

Ջավադյան Վ. Գ., Ալեքսիսյան Ռ. Տ., Կոստանյան Կ. Ա., Իսրայելյան Ն. Ա., Հու-  
նանյան Լ. Գ. — As—Se—S—Sb համակարգում ապակեզոյացման ժամա-  
նակ ուսկցեանքի ընթացքի հետազոտումը դիֆերենցիալ-Քերմիկ վերլու-  
ծության մեթոդով 478

**Օրգանական բիմիա**

Մորլյան Ն. Մ., Մխիթարյան Գ. Ռ., Բաղսնյան Շ. Հ. — Ալիլային միացութիւն-  
ների ուսկցեանքի 1. 483

Սարգսյան Մ. Ս., Մկրտումյան Ս. Հ., Գևորգյան Ա. Ա. — Ացետիլնիտրատի միա-  
ցումը 4-մեթիլնիտրատի հիդրոպիրանին և ստացված արգասիքների որոշ  
փոխարկումները 494

Պողոսյան Ա. Ս., Էլիազյան Գ. Ա., Հասարայան Գ. Վ., Մանուկյան Ա. Խ., Դար-  
բինյան Է. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — Պոլիմերիզների և պոլիէթիլենների սին-  
թեզը երկհիմնային թթուների դիպերադիլիզների հիման վրա 498

Պողոսյան Է. Տ., Մուրադյան Վ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ. — Վինիլացետիլենի ջեր-  
մային պոլիմերացման զանազանացումը և արգելակումը 502

**Կարճ հաղորդումներ**

Փռլադյան Ե. Ա., Ղուկասյան Պ. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ատոմային ջրածնի  
միջրացիան հիդրիդից դեպի հաբեան մասնիկները 507

Փռլադյան Ե. Ա., Ղուկասյան Պ. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ացետալդեհիդի վերա-  
կանգնումը ջրածնի սպիլովների մեթոդով 510

Սարգսյան Մ. Ս., Մկրտումյան Ս. Հ., Գևորգյան Ա. Ա. — Բիս-(4-Մեթիլ-3-նիա-  
բոզո-4-բլորտեաբաբիդրոպիրանի) սինթեզը և մի քանի փոխարկումները 512

Պողոսյան Ա. Ս., Աբրարյան Հ. Ս., Էլիազյան Գ. Ա., Հասարայան Գ. Վ., Դար-  
բինյան Է. Գ. — 1-( $\beta$ -Ալիլոէթիլ)ադոլների սինթեզը միջֆազային կատա-  
լիզի պայմաններում 516

Պողոսյան Ա. Ս., Էլիազյան Գ. Ա., Հասարայան Գ. Վ., Դարբինյան Է. Գ., Մա-  
ցոյան Ս. Գ. — 2-(Պերազոլիլ-1)-էթիլակրիլամիդների ստացումը և պոլի-  
մերացումը 518

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Լեանովա Ս. Վ., Գրիգորյան Գ. Ս., Մախաթյան Ա. Յ.,  
Ռեպյակին Վ. Ա., Ասատրյան Է. Մ. — Կծու նատրիումի կոնցենտրացիայի  
ազդեցությունը 3,4-դիբրո-1-բուտենի դեպի բրոմադենի դիհիդրոբրոմաց-  
ման պրոցեսի վրա 520

Հարությունյան Վ. Ս., Ղուչիկյան Տ. Վ., Կովալյով Գ. Վ., Բուզաևա Լ. Ի. — Դ-Օք-  
սիկարբոնատթուների հիդրադիզների սինթեզը և դեղաբանական ուսում-  
նասիրությունները 523

Ղուկասյան Ա. Վ., Հարությունյան Գ. Ա., Մանուկյան Գ. Ա., Հովհաննիսյան Ա. Ա. —  
Էմուլսիայի կայունության փոփոխությունը սաթիլի էմուլսիոն պոլիմե-  
րացման ժամանակ 525

**Նամակներ խմբագրութայնը**

Ղանրամանյան Ն. Ս., Մնացականյան Վ. Հ. — Շեկոնիներ և նրա ածանցյալները  
էշնոտոս խոզանավորի արմատներից 527

**ԳՄՑԻՀԻ-ում գեպոնացված հոգվածների ուսկցեանքներ**

Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Մարտիրոսյան Է. Վ. — Ալկիլիզիցի-  
դիլացետաբացաթթվի էթիլէթիլենների և 2-ալիլ-2-ացետիլհիդրօքսի-  
մեթիլ-4-բուտանոլիդների հիդրադիզների սինթեզը 529

Նրիցյան Մ. Լ., Նրիցյան Ն. Պ., Կարապետյան Կ. Հ. — Ֆենիլիզիցիդիլային էթեր-  
ների հետ իսկառաջին կամպլեքսների ուսկցեանքի ուսումնասիրությունը 529



# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Физическая химия

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

## Неорганическая химия

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

## Органическая химия

- Морлян Н. М., Мхитарян Г. Р., Бадалян 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 дипиразolidов 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 спилловера 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., Айттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян — Э. Г.* — Синтез 1-( $\beta$ -аминноэтил)азолов в условиях межфазного катализа . . . . . 516
- Погосян А. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.* — Синтез и полимеризация 2-(пиразолил-1)этилакриламидов . . 518
- Мартirosян Г. Т., Леванова С. В., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Ревакин В. А., Асатрян Э. М.* — Влияние концентрации едкого натра на процесс дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен . . 520
- Арутюнян В. С., Кочилян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И.* — Синтез и фармакологические исследования гидразидов  $\gamma$ -оксикарбоновых кислот . . . . . 523
- Гукасян А. В., Арутюнян Г. С., Манукян 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 оносмы щетинистой . . . . . 527

## Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

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



# CONTENTS

## 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  $\alpha$ -Phenylethyl Hydroperoxide . . 473

## Inorganic Chemistry

- Javadian V. G., Avetissian R. T., Kostanian K. A., Israellian N. A., Hunanian 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., Badanian Sh. H.* — Reactions of Allylic Compounds (I) . . . . . 483
- Sargsian M. S., Mkrtumian S. A., Guevorkian A. A.* — Addition of Acetyl-nitrate to 4-Methylenetetrahydropyran and Certain Transformations of the Adducts thus Obtained . . . . . 494
- Poghossian 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
- Poghossian E. T., Muradian V. H., Grigorian S. G.* — Refluxing and Inhibition of Thermal Polymerization of Vinylacetylene . . . . . 502

## Short Communications

- Poladian E. A., Ghukassian P. S., Nalbandian A. B.* — Migration of Atomic Hydrogen from the Hydride to Neighbour Particles . . . . . 507
- Poladian E. A., Ghukassian P. S., Nalbandian A. B.* — Reduction of Acetaldehyde by the Hydrogen Spillover Method . . . . . 510
- Sargsian M. S., Mkrtumian S. A., Guevorkian A. A.* — Synthesis and Some Transformations of *bis*(4-Methyl-3-Nitroso-4-Chlorotetrahydropyran) . . 512
- Poghossian A. S., Attarian H. S., Ellasian G. A., Hasratian G. V., Darbinian E. G.* — Synthesis of 1-( $\beta$ -Aminoethyl)-azoles Under Conditions of Interphase Catalysis . . . . . 516
- Pogossian A. S., Ellasian G. A., Hasratian G. V., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.* — Preparation and Polymerization of 2-(pyrazolyl-1)-ethylacrylamides . . . . . 518
- Martirosian G. T., Levanova S. V., Grigorian G. S., Makhassian A. Ts., Revlakin V. A., Asatrian 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., Kochiklan T. V., Kovalyov G. V., Bugayeva L. I.* — Synthesis and Pharmacological Investigations of  $\gamma$ -Hydroxycarboxylic Acid Hydrazides . . . . . 523
- Ghukassian A. V., Arutyunian G. S., Monuklan 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 Loots . . . . . 527

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

- Mesrobian E. G., Humbartsumian G. B., Martirosian E. V.* — Synthesis of Hydrazones of Ethyl Alkylglycidylacetoacetates 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