

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՎՏՈՐԻՏԵՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Կ Բ Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. ՏԵՐ-ԴԱՆԵԼՅԱՆ (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.226

ВЛИЯНИЕ РАДИКАЛА 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСИПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ВЯЗКО-УПРУГИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА *n*-МЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n'*-*n*-БУТИЛАНИЛИНА

А. Э. ДИНГЧЯН, А. Л. МАНУКЯН, А. Ц. САРКИСЯН
и Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 XI 1983

Исследовано влияние нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила (R) на электрические, диэлектрические, вязко-упругие и электрооптические свойства жидкого кристалла *n*-метоксibenзилиден-*n'*-*n*-бутиланилина (МББА). Показано, что легирование приводит к изменению диэлектрических и вязко-упругих характеристик МББА, а также к существенному снижению порогового напряжения и времен релаксации электрооптических эффектов.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Особенности структуры жидких кристаллов обуславливают новые специфические явления, нашедшие широкое практическое применение. Особое место среди них занимают электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах [1]. Основные характеристики электрооптических эффектов определяются такими параметрами жидкого кристалла как электропроводность, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, вязкость, упругость и анизотропия [2]. Следовательно, при целенаправленном изменении указанных параметров можно в значительной степени улучшить технические характеристики электрооптических эффектов.

Целью настоящей работы является улучшение электрооптических характеристик жидкого кристалла МББА легированием нитроксильным радикалом R.

Экспериментальная часть

Для измерений удельной электропроводности σ и диэлектрической проницаемости ϵ использовалась трехэлектродная ячейка с токопроводящими стеклами. Для подвода электрического поля к краям стекол спиртовым раствором клея БФ-2 подпаявались тонкие провода. Рабочая площадь электродов составляла 1 см^2 и электрически изолировалась от охранного кольца, которое при измерении емкости заземлялось. Зазор ячейки задавался тефлоновыми прокладками толщиной 200 мкм. Ячейка помещалась в термостат, температура измерялась термопарой медь-константан с точностью $\pm 0,5^\circ$. Сопротивление образцов измерялось мостом постоянного тока МО-61.

Емкость измерялась мостом переменного тока Е8-3 с частотой электрического поля 1 кГц. Калибровка измерительной схемы была проведена с помощью эталонных жидкостей (бензол, гептан и т. п.) с известными значениями диэлектрической проницаемости. Ошибка измерений σ и ϵ составляла не более 1%. Для измерения анизотропии σ и ϵ ячейка помещалась параллельно ($\sigma_{\parallel}, \epsilon_{\parallel}$) или перпендикулярно ($\sigma_{\perp}, \epsilon_{\perp}$) силовым линиям постоянного магнитного поля напряженностью 7 кГс.

Коэффициенты упругости K_{ii} и вращательной вязкости γ_1 определялись с помощью исследований фазовой задержки δ между обыкновенным и необыкновенным лучами В-эффекта по методике, описанной в [3]. Ошибка измерений K_{ii} не превышала 2%, γ_1 —3%. Методики исследований с помощью ПМР и ИК спектроскопии описаны в [4].

Электрооптические эффекты исследовались в ячейках типа «сэндвич» с токопроводящими прозрачными стеклами. Толщина образца равнялась 20—50 мкм. Полярная ориентация молекул жидкого кристалла создавалась натиранием стекол ячейки в одном направлении, а гомеотропная ориентация—обработкой поверхности стекол гидрофобизирующими жидкостями с последующей просушкой. Качество ориентации проверялось поляризационным микроскопом при скрещенных поляроидах. В качестве источника монохроматического света применялся гелий-неоновый лазер ЛГ-126 с длиной волны $\lambda=0,63$ мкм. Времена релаксации электрооптических эффектов измерялись с помощью запоминающего осциллографа.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость диэлектрической проницаемости смеси МББА+R от концентрации радикала. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации радикала ϵ возрастает немонотонно. В рамках теории диэлектриков невозможно объяснить причины столь многих экстремальных точек [5].

Рассмотрим возможные причины указанной зависимости. Полярные молекулы МББА и R в растворе имеют склонность к ассоциациям благодаря электрическому взаимодействию [6]. Обе составляющие бинарной системы действуют деассоциирующе друг на друга. Процессы образования ассоциатов влияют на диэлектрические характеристики системы. Другой причиной может являться то, что радикал R образует короткоживущие комплексы с молекулами МББА. В таких комплексах образуются общие молекулярные орбитали, и неспаренный электрон радикала частично делокализуется на молекулы лиганда [7]. Комплексообразование приводит к изменению общей структуры жидкого нематического кристалла и, соответственно, меняет его ориентационную поляризацию. Эти ассоциирующие и деассоциирующие процессы, с одной стороны, и различные сольватные системы из короткоживущих комплексов, с другой, приводят к сложной зависимости ϵ от концентрации R.

Изменение величины анизотропии электропроводности $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ смеси МББА+R в зависимости от концентрации радикала незначительно.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов упругости K_{33} , K_{11} и вращательной вязкости γ_1 смеси МББА+R от концентрации радикала. Из рисунка следует, что с увеличением концентрации R K_{33} и K_{11} уменьшаются монотонно, а γ_1 — немонотонно. Например, при $C=0,25\%$ γ_1 по сравнению с соответствующей величиной чистого МББА увеличивается на 5%, а при $C=1,25\%$ уменьшается на 38%.

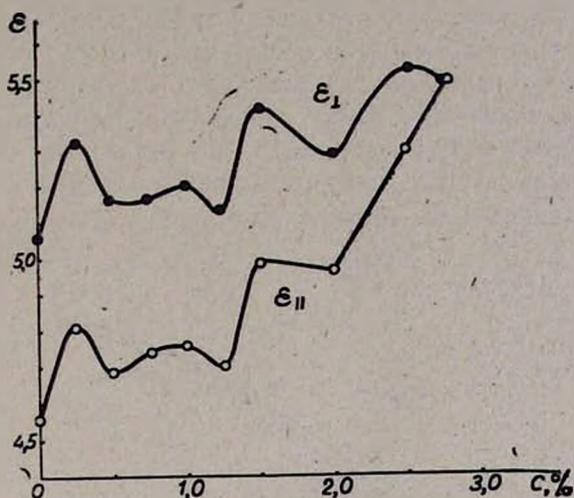


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости смеси МББА + R от концентрации радикала при 22°

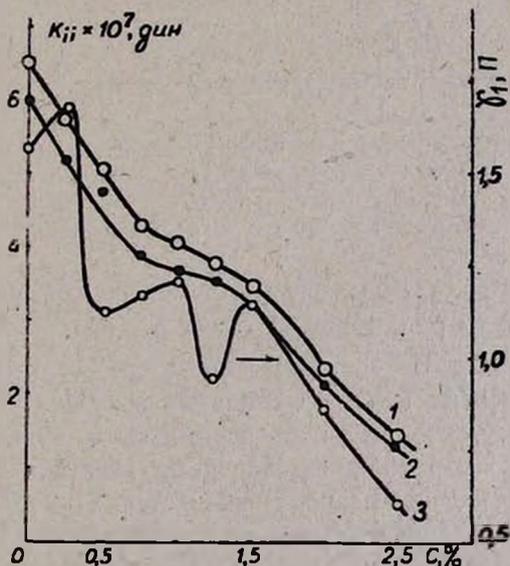


Рис. 2. Зависимость коэффициентов упругости K_{33} (1), K_{11} (2) и вращательной вязкости γ_1 (3) смеси МББА + R от концентрации радикала при 22°.

Одной из основных причин указанных особенностей вязко-упругих характеристик смеси МББА+R может являться образование комплексов между молекулами МББА и R. Молекулы жидкого кристалла в

комплексе теряют некоторую степень свободы движения, что меняет картину межмолекулярного взаимодействия в окрестности этих молекул. Это, в свою очередь, меняет силовые постоянные жидкого кристалла, а следовательно, и величину коэффициента упругости. С другой стороны, комплексообразование приводит к увеличению «свободного объема» жидкокристаллической среды, с увеличением которого вязкость уменьшается [8].

В работе [4] показано, что между молекулами МББА и радикалом образуются комплексы с делокализацией неспаренного электрона на молекулярную орбиталь диамагнитного жидкого кристалла. Данные по ИК опектроскопии дают основание предположить, что между молекулами МББА и R имеет место взаимодействие, имеющее характер водородной связи между гидроксильной группой радикала и какой-либо протоноакцепторной группой молекулы МББА [4].

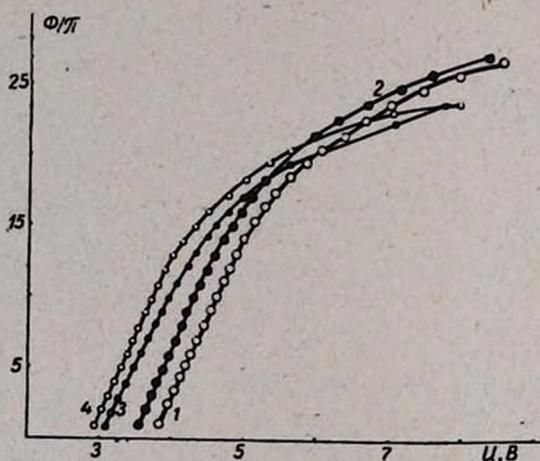


Рис. 3. Зависимость фазовой задержки δ (В-эффект) смеси МББА + от величины приложенного электрического поля при 22°. Толщина образца 20 мкм. 1 — МББА; 2, 3, 4 — МББА + R, при концентрации радикала 0,5; 1,25; 2,0 вес. %, соответственно.

На рис. 3 приведена зависимость фазовой задержки $\delta = \Phi/\pi$ В-эффекта смеси МББА + R от электрического напряжения при разных концентрациях радикала. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации радикала фазовые кривые смещаются в сторону низких напряжений. Это означает, что величина порогового напряжения В-эффекта U_{π}^B , полученная экстраполяцией линейных участков фазовых кривых, при добавлении R существенно уменьшается. При концентрации $C = 2,5\%$ пороговое напряжение В-эффекта уменьшается на 30% по сравнению с U_{π}^B чистого МББА. Так как $U_{\pi}^B = (4\pi^2 K_{33}/\Delta\epsilon)^{1/2}$, то уменьшение порогового напряжения связано с понижением коэффициента упругости K_{33} (отдельные исследования показывают, что в этих условиях $\Delta\epsilon$ слабо меняется).

Результаты измерений зависимости порогового напряжения электрогидродинамической неустойчивости (ЭГДН) и динамического рас-

сеяния света (ДРС) от концентрации радикала R в МББА приведены на рис. 4. При концентрации $C=0,5\%$ наблюдается некоторое увеличение U_n , что объясняется уменьшением проводимости (см. вставку на рис. 4) при этой же концентрации (по теоретическим предпосылкам U_n обратно пропорционально величине электропроводности).

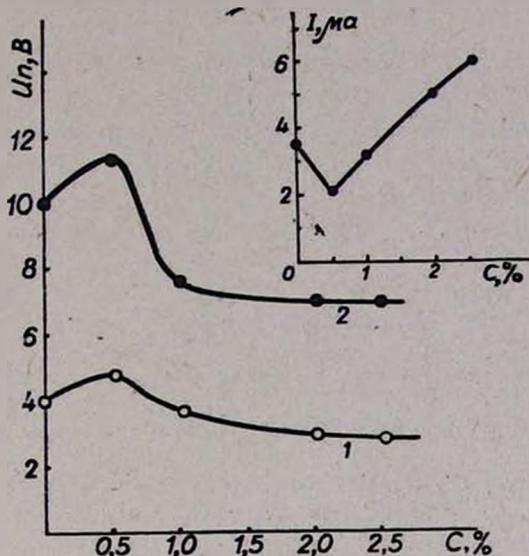


Рис. 4. Зависимость величины порогового напряжения ЭГДН (1) и ДРС (2) смеси МББА + R от концентрации радикала. На вставке — зависимость величин тока от концентрации радикала. Температура 22° , толщина образца 20 мкм .

Следует отметить также, что добавление R в МББА в несколько раз снижает величину времени спада и нарастания ДРС. Так, например, добавление 1% R в 3 раза уменьшает величину времени нарастания ДРС. Изменение времени релаксации электрооптических эффектов при легировании радикалом связано с изменением эффективной вязкости жидкокристаллической среды [9].

2,2,6,6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻՊԻՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼԱՅԻՆ, ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՎՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԻԴԻՆ-ԱՎՎՆ-ԲՈՒՄԻՆԻԱՆԻԼԻՆԻ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ, ՄԱՄՈՒՑԻԿԱ-ԱՌԱԶԳԱԿԱՆ, ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Է. ԴԻՆԳՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ց. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Ռ. Հ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսիպիպերիդին-1-օքսիլային (Ռ) ռադիկալի ազդեցությունը պ-մեթօքսիբենզիլիդին-ավ-ն-բուտիլանիլինի ((ՄՐՔԱ) հեղուկ բյուրեղի էլեկտրաֆիզիկական և էլեկտրաօպտիկական հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ ՄՐՔԱ-ի դիէլեկտրիկական մածուցիկատանձաղկան բնութագրերը կարելի է փոխել Ռ ռադիկալի լեզրիացմամբ: ՊՄՌ և իՎ սպեկտրոսկոպիական մեթոդներով ցույց է տրված, որ հեղուկ բյուրեղի և ռադիկալի մոլեկուլների միջև առաջանում են տարբեր տիպի կոմպլեքսներ: Ապացուցված է, որ հեղուկ բյուրեղին ռադիկալի ավելացումը բերում է էլեկտրաօպտիկական էֆեկտների շեմային լարման և ռելաքսացիայի ժամանակի էական իջեցման:

THE ACTION OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXYPIPERIDINE-1-OXYL RADICALS ON THE ELECTRIC, DIELECTRIC, ELASTIC—VISCIOUS, AND ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF *p*-METHOXY-BENZYLIDENE-*p'*-*n*-BUTYLANILINE LIQUID CRYSTALS

A. E. DINGCHIAN, A. L. MANUKIAN, A. Ts. SARKISSIAN,
and R. O. MATEVOSSIAN

The action of 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl radicals on the electrophysical and electrooptical properties of *p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline liquid crystals has been investigated. It has been found that the addition of the radical to the liquid crystal leads to changes in dielectric and elastic-viscous features and also to an essential decrease in the threshold voltage and the relaxation time of electrooptical effects.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Л. М. Блинов, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
3. В. Г. Чигринов, М. Ф. Гребенкин, Кристаллограф., 20, 1240 (1975).
4. А. Э. Дингчян, А. Ц. Саркисян, Т. С. Куртиян, А. Л. Манукян, Арм. хим. ж., 35, 100 (1982).
5. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Гостехтеориздат, М., 1949.
6. Ф. Эме, Диэлектрические измерения, Изд. «Химия», М., 1967.
7. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973.
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1968.
9. А. Ц. Саркисян, В. К. Мирзоян, А. Э. Дингчян, С. С. Аракелян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 11, 399 (1976).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 542—549 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

1. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА, А. П. ЗАХАРОВА
и Г. А. ПАРОНЫАН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1984

Изучен процесс гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата сульфата кальция (МГФП) в присутствии щелочей: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH . Установлено, что в зависимости от количества подаваемой щелочи и содержания P_2O_5 в МГФП щелочи могут служить ускорителями или замедлителями процесса гидратации. Найденны

оптимальные концентрации добавляемых гидроксидов кальция и натрия, количество воды и МГФП, интенсивность и время перемешивания в реакторе, позволяющие получить растворы, которые можно перекачивать и использовать в качестве вяжущего в шахтах и строительстве, в тех случаях, когда не требуется быстросхватывающее вяжущее.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 6.

Медленно гидратирующийся фосфополугидрат сульфата кальция α -модификации (МГФП) получается при производстве экстракционной фосфорной кислоты полугидратным способом [1]. На каждую тонну P_2O_5 образуется ~3,6 т МГФП. Для удаления МГФП в отвал, его хранения и предотвращения попадания жидких фаз, содержащих фосфаты и фториды, в реки и водоемы затрачиваются значительные средства.

Потребность в фосфополугидрате α -модификации активной формы в народном хозяйстве очень велика. Решение проблемы активации МГФП делает производство фосфорной кислоты безотходным.

Целью данной работы является исследование процесса активации МГФП. Одним из путей активации является воздействие оснований, солей и кислот на процесс гидратации.

В настоящей работе использован МГФП Воскресенского п/о «Минудобрения». Сушку проводили в двух режимах: в стационарном (в сушильной печи) и в динамическом (во вращающейся). МГФП имел следующий химический состав (масс. %): CaO—39,7; SO_3 —57,0; P_2O_5 общ.—0,9—2,0; P_2O_5 (водно-растворимая)—0,4—0,8; F—0,26—0,4 н. ост.—2,34.

В зависимости от типа сушильного агрегата подсушенный МГФП имеет разный гранулометрический состав (табл. 1).

Таблица 1.

Гранулометрический состав подсушенного фосфополугидрата

Размер частиц, мм	Г р а н с о с т а в , %									
	1,4	1,0	0,63	0,50	0,315	0,25	0,125	0,1	0,05	<0,05
МГФП из сушильной печи в стационарном режиме	—	—	4,8	1,1	2,0	1,0	10,4	15,6	52,2	11,6
МГФП из вращающейся печи	20,1	6,46	8,7	—	29,6	14,2	—	11,6	7,6	0,5

Более крупный размер частиц МГФП после вращающейся печи объясняется отсутствием в ней насадок, что приводит к частичной грануляции МГФП.

Удельная поверхность подсушенного в сушильной печи фосфополугидрата равна $1061 \text{ см}^2/\text{г}$. Исходный фосфополугидрат подвергался кристаллооптическому, рентгенометрическому, термографическому и электронно-микроскопическому исследованиям.

Кристаллооптический анализ проводился иммерсионным методом на поляризационном микроскопе МИН-8 со стандартными иммерсион-

ными жидкостями при увеличении $\times 96$. Препарат представлен мелкими зернами неправильной формы и очень редко—сравнительно крупными зернами—таблетчатой формы. Размеры зерен 2—60 мк, цвет белый. Они имеют сильное двупреломление. Показатель преломления определен средний из-за отсутствия ограниченности и малых размеров $N_{\text{ср}} = 1,528$. В небольшом количестве присутствует рудный минерал. При сравнении кристаллооптических анализов исходного непромытого МГФП с промытым водой при 90° и $Ж : Т = 4 : 1$ обнаружено, что двупреломление зерен таблетчатой формы в промытом меньше.

Рентгенографический анализ проводился на дифрактометре ДРОН-1,5 при медном отфильтрованном излучении. Анализу подвергались образцы промытого и непромытого МГФП. Для обоих образцов обнаружены общие интенсивные линии с межплоскостными расстояниями (d/n): 2,81; 5,96; 3,45; 2,27; 2,14; 2,00; 1,85; 1,69; 1,44, характерными для полугидрата [2]. На рентгенограмме промытого образца интенсивность линии с $d/n = 3,00$ увеличилась от 46 до 60, имеются также линии с межплоскостными расстояниями (d/n): 7,59; 4,41; 4,27; 3,05; 2,865; 2,68, характерными для двухводного гипса, что объясняется частичной гидратацией промытого полугидрата. В исследуемых образцах кристаллизационная влага составляла 6,8%.

Термографический анализ проводился на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей». Установлен эндозэффект в интервале $140—200^\circ$, что характерно для удаления оставшейся воды из полугидрата. Отсутствие эндозэффекта, характерного для двуводрата, объясняется малым количеством последнего в исследуемом полугидрате.

Электронно-микроскопическое исследование образцов промытого и непромытого фосфополугидрата проводилось на электронном микроскопе УЭМВ-100. Как видно из рис. 1а и б, промытый фосфополугидрат имеет пластинчатую слоистую структуру. На рис. 1а видны включения в нижнем правом углу, в непромытом фосфополугидрате их значительно больше (рис. 2а и б). На рис. 2б видна мелкодисперсная масса, представляющая собой включения фосфополугидрата, которая на предыдущих снимках просматривалась как плотные куски. Включения представляют собой кислые соли фосфорной кислоты, которые при промывке, в основном, уходят.

Методика определения степени гидратации. Процесс гидратации фосфополугидрата изучался как непосредственно после фильтрации, так и для подсушенного при 120° фосфополугидрата. Степень гидратации определялась одним из методов, приведенных ниже.

После определения водогипсового отношения В/Г берется навеска и помещается в эксикатор с водой ($\varphi = 100\%$). В заданное для исследования время часть из взятой навески промывается спиртом при соотношении $\sim 1 : 1$ и помещается в сушильный шкаф при $45—50^\circ$, где выдерживается до постоянного веса. После взвешивания проба переносится в муфель, где при 350° происходит удаление кристаллизационной воды:

$$H_2O_{\text{кр.}} = \frac{G_1 \cdot 100}{G}, \quad \%$$

где G_1 —разность в весе навески до и после сушки, g ; G —навеска до сушки, g .

Степень превращения полугидрата в дигидрат определялась также согласно методике [3] с учетом общего количества воды в исследуемом фосфополугидрате.



Рис. 1. Микрофотографии реплики промытого фосфополугидрата: а — увелич. $\times 10000$, б — $\times 17500$.

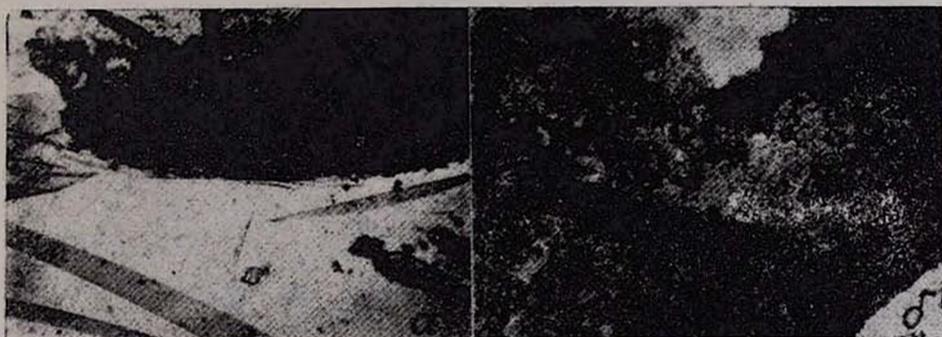


Рис. 2. Микрофотографии реплики непромытого фосфополугидрата и включений; а — увелич. $\times 2000$, б — $\times 10000$.

Будников, изучая процесс гидратации нерастворимого природного ангидрита в щелочной среде, пришел к выводу, что он является каталитическим.

В работе [4] показано, что при гидратации β -гипса решающее значение имеют анионы. Установлено, что ввод щелочей, разных карбонатов, а также H_3PO_4 и буры удлиняет сроки схватывания фосфополугидрата [5].

В данной работе сделана попытка изучить процесс гидратации МГФП в зависимости от количества добавляемой щелочи, условий приготовления пульпы и установить оптимальные параметры, позволяющие получить растворы, которые можно использовать в тех случаях, когда не требуется быстротвердеющее вяжущее.

Гидратация в присутствии гидроксида кальция и натрия

В опытах применялась окись кальция марки «х. ч.», предварительно прокаленная, $\text{CaO}_{\text{акт}} - 97,3\%$. Изучалась зависимость степени превращения полугидрата в дугидрат от времени гидратации и количества подаваемого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которое менялось от 0,1 до 2,0% (в пересчете на CaO). Использовали как непромытый (P_2O_5 в. р.—0,52%), так и промытый (P_2O_5 в. р.—0,23%) МГФП. Результаты опытов представлены на рис. 3. Как видно из кривых зависимости для непромытого МГФП, увеличение количества гидроксида кальция до одного процента приводит к резкому увеличению степени гидратации при хранении образцов больше суток (кр. 5,6, рис. 3а). Практически 100% гидратация

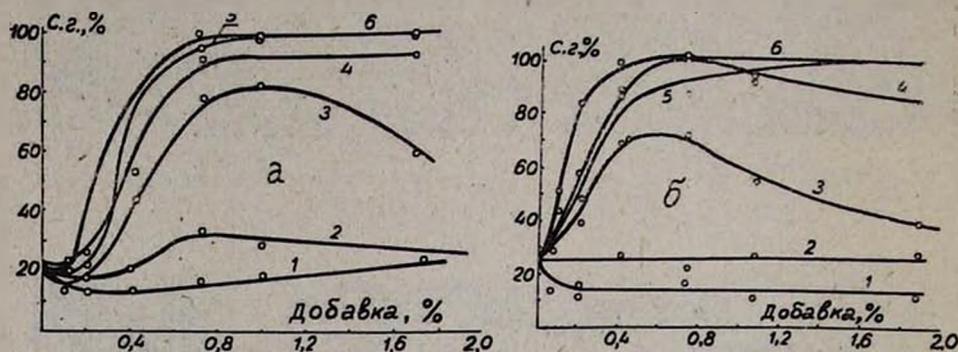


Рис. 3. Влияние добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на скорость фазового превращения непромытого (а) и промытого (б) фосфополугидрата в дугидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—15 ч, 4—сутки, 5—3 суток, 6—7 суток. На рис. 3 и 4 с. г. — степень гидратации.

наступает при добавке 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и выдержке в течение 3 суток. При выдержке образцов до 6 ч гидроксид кальция действует как замедлитель (кр. 1,2, рис. 3а), т. е. для действия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве ускорителя необходим индукционный период. В опытах с промытым МГФП высокая степень гидратации достигается быстрее. При добавке 0,7% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через сутки степень гидратации составляет 100%, а 0,4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —через 7 суток. Как видно из рис. 3а и 3б, на кривых зависимостей имеются максимумы при весовых соотношениях $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 \sim 1,4$ для непромытого и ~ 2 —для промытого фосфополугидратов. На некоторых кривых (рис. 3а, кр. 3 и рис. 3б, кр. 3, 4, 6) идет снижение степени гидратации. Как известно, увеличение концентрации одноименного с катионом гипса катиона Ca^{++} в растворе снижает растворимость фосфополугидрата и, следовательно, приводит к замедлению процесса гидратации. Из приведенных кривых видно, что процесс гидратации в присутствии гидроксида кальция имеет сложный характер и в зависимости от количества щелочи, содержания P_2O_5 в МГФП и времени гидратации—щелочи могут служить ускорителями или замедлителями. Таким образом, проведенные исследования показали, что степень гидратации, а следовательно, и физико-механические свойства вяжущего, полученного из МГФП, можно регулировать, изменяя количество подаваемой щелочи. Поэтому была сделана попытка получить растворы, которые

можно перекачивать и использовать в качестве вяжущего в шахтах и строительстве в тех случаях когда не требуется быстротвердеющее вяжущее.

Вяжущее получают смешением предварительно измельченного МГФП (уд. поверхность $4500 \text{ см}^2/\text{г}$) и гидроксида кальция. Затем смесь подают в репульпатор, заполненный водой. Количество воды регулируется по удельному весу полученной пульпы. Экспериментально было установлено, что при удельном весе $1,8 \text{ г}/\text{см}^3$ и содержании общей влаги 28—30% получается пульпа с достаточной пластичностью и прочностью сцепления с обрабатываемой поверхностью, легко перекачиваемая насосами.

Изучено влияние времени перемешивания на свойства полученных образцов. Так, при продолжительности перемешивания 5, 10, 20 и 60 мин и $\text{Re} = 1,3 \times 10^4$ прочность полученных образцов на сжатие составляет соответственно ($\text{кг}/\text{см}^2$): 67, 153, 195 и 100. Из пульпы были залиты образцы-балочки размером $16 \times 4 \times 4 \text{ см}$ для определения предела прочности в разные сроки и условия хранения (табл. 2). Как видно из табл. 2, увеличение добавки извести растягивает сроки схватывания. Прочность образцов при воздушном хранении через сутки с добавкой 5% извести увеличивается незначительно по сравнению с добавкой 2,5% извести, увеличение извести до 8% приводит к резкому снижению прочности. Максимальные значения предела прочности ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 \sim 2,4$) на сжатие через 7 суток твердения образцов, содержащих 2% P_2O_5 , подтверждают ранее полученные закономерности 100% гидратации.

Таблица 2

Физико-механические свойства вяжущего

Компоненты, %		Сроки схв., ч		Предел прочности на сжатие, $\text{кг}/\text{см}^2$ сутки							
				возд. хранение			ф. 100%				
МГФП	из-весть	нач.	кон.	1	7	28	1	7	K_p	28	K_p
97,5	2,5	0,66	5,00	70	86						
96,0	5,0	1,66	5,00	80	165	170	80	50	0,85	45	0,8
92,0	8,0	5,00	10,00	25	77						

Вяжущее, полученное при добавке 5% извести, интенсивном перемешивании в течение 10 мин и содержании общей влаги 30%, было успешно применено в шахтах. Испытания показали, что вяжущее на основе фосфополугидрата обладает достаточной пластичностью, прочностью сцепления с обрабатываемой поверхностью, хорошо закрывает щели между затыжками, обеспечивает механический режим работы и высокую производительность при практическом отсутствии запыленности выработки и незначительном отскоке материала [6].

Характер кривых зависимости степени гидратации от количества гидроксида натрия аналогичен с гидроксидом кальция (рис. 3, 4а). 90% гидратация промытого фосфополугидрата наступает через 7 суток при

добавке 0,15% NaOH (рис. 46, кр. 4). Тот же эффект был получен при добавке 0,26% Ca(OH)₂ (рис. 36, кр. 6). Гидроксид натрия взаимодействует с фосфополугидратом и образует Na₂SO₄ и Ca(OH)₂. В этом случае на процесс гидратации должны действовать: NaOH, Na₂SO₄ и Ca(OH)₂. Однако, как показали исследования, добавка сульфата натрия незначительно ускоряет процесс гидратации ((табл. 3).

Таблица 3

Гидратация непромытого фосфополугидрата в присутствии Na₂SO₄

Na ₂ SO ₄ , %	0,12	0,25	0,50	1,25	1,75	2,50
Степень гидратации, %	31,39	28,35	29,25	27,0	28,20	26,80

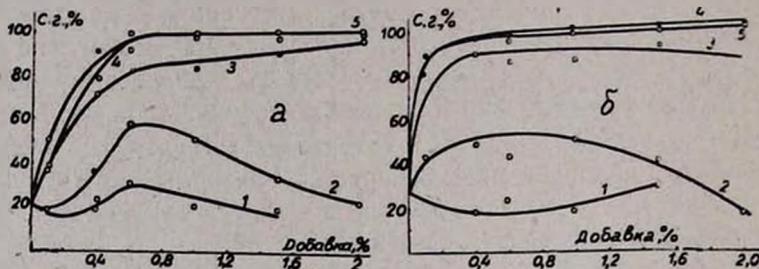


Рис. 4. Влияние добавки NaOH на скорость фазового превращения непромытого (а) и промытого (б) фосфополугидрата в двугидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—сутки, 4—3 суток, 5—7 суток.

Следовательно, и в данном случае основную роль ускорителя нужно приписать вновь образующемуся гидроксиду кальция.

ԴԱՆԴԱՂ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՅՈՍՅՈՎԻՍԱՀԻԴՐԱՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

1. ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻՄԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Ա. Գ. ԶԱՆԱՐՈՎԱ և Գ. Ա. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դանդաղ հիդրատացվող կալցիումի սուլֆատի ֆոսֆոկիսահիդրատի հիդրատացման պրոցեսը Ca(OH)₂ և NaOH ներկայությամբ:

Հաստատված է, որ կախված օգտագործվող հիմքի քանակից և կալցիումի սուլֆատում P₂O₅-ի պարունակությունից, նշված հիմքերը կարող են հանդիսանալ հիդրատացման պրոցեսի արագացուցիչներ կամ դանդաղացուցիչներ:

Որոշված են օգտագործվող կալցիումի և նատրիումի հիդրօքսիդների օպտիմալ կոնցենտրացիաները, տրվող ջրի և CaSO₄·0,5H₂O քանակները, ինչպես նաև ռեակտորում խառնման ինտենսիվությունը և ժամանակը: Նման պայմաններում ստացված լուծույթը հնարավոր է պոմպով մղել և օգտագործել որպես կապակցող նյութ հանքախորշերում և շինարարության մեջ այն դեպքում, երբ չի պահանջվում շատ արագ ամրացող կապակցող նյութի օգտագործում:

INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS OF CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOHEMIHYDRATE) UNDERGOING SLOW HYDRATION

I. INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS IN ALKALINE MEDIA

G. H. GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA, A. P. ZAKHAROVA and G. A. PARONIAN

The hydration process of calcium sulphate (phosphohemihydrate) undergoing slow hydration has been studied in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NaOH .

It has been established that the mentioned bases may become accelerators or decelerators of the hydration process depending on the amount of the alkali used and the quantity of P_2O_5 present in the calcium sulphate.

The optimal concentrations of calcium and sodium hydroxides, the quantities of water added and $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, as well as the time and intensity of stirring have been found, rendering possible the formation of solutions which can be pumped and used as binding agents in mines and building processes where no use of binding material with very quick hardening properties is needed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», Л., 1974.
2. Cumulative alphabetical and Grouped numerical index of X-ray diffraction data ASTM. Including the 11th set of cards, 1953.
3. П. П. Будников, Гипс и его исследования, Изд. «Химия», Л., 1933.
4. Р. Э. Симановская, Влияние примесей на скорость фазового превращения полугидрата в гипс, в кн. «Гипс и фосфогипс», Тр. НИУИФ, М., 1958, вып. 160.
5. Fuciya Kisaku, Ishic Satoru, Kinno Shinichiro, Gypsum and Lime, 119, 152 (1972).
6. В. И. Божко, Г. О. Григорян, М. В. Мардашвили, Н. И. Мельников, Науч.-тех. реф. сб. ISSN 0136—0574, «Добыча угля подземным способом», № 6, 22 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 549—554 (1985 г.)

УДК 661.482.546.33

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ФТОРИДА НАТРИЯ И БЕЛОЙ САЖИ ИЗ КРЕМНЕФТОРИДА НАТРИЯ

С. С. КАРАХАНИЯН, С. А. САГАРУНЯН и З. А. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1984

Разработан двухстадийный способ получения фторида натрия и белой сажи из кремнефторида натрия, по которому на первой стадии разложение кремнефторида натрия проводят раствором каустической соды концентрации 200—250 г/л с целью получения фторида натрия в твердой фазе с дальнейшим отделением жидкой фазы от твердой фильтрованием и промывкой. На второй стадии фильтрат и промывные воды нейтрализуют новой порцией кремнефторида натрия, полученный раствор фторида натрия и кремниевой кислоты перерабатывают на белую сажу.

Установлено, что способ обеспечивает высокую степень разделения компонентов и позволяет получить фторид натрия марки «ос. » и белую сажу по безотходной технологии.

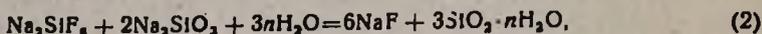
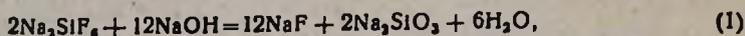
Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.

При абсорбции промышленных фторсодержащих газов растворами щелочей, где фтор выделяется в виде HF и SiF₄, в конечном счете получается кремнефторид натрия, который в настоящее время находит ограниченное применение [1, 2]. Поэтому его перерабатывают в другие фтористые соли, в основном, во фторид натрия [1—7].

Однако в существующих способах получения фторида натрия из кремнефторида натрия, в которых, в основном, разложение проводят кальцинированной содой, чистота целевого продукта не превышает 96%, что ограничивает его применение.

Целью настоящей работы является разработка метода получения из кремнефторида натрия фторида натрия высокой чистоты, удовлетворяющего требованиям ТУ-6—09—3322—78, который найдет широкое применение в производстве алюминия, особо чистых материалов, белой сажи, в которой будут сконцентрированы примеси, содержащиеся в исходном кремнефториде натрия.

В основу получения особо чистого фторида натрия и белой сажи из кремнефторида натрия положены реакции:



осуществление которых позволяет получить целевые продукты без дополнительных расходов на переработку образующегося раствора метасиликата натрия.

Экспериментальная часть

К навеске кремнефторида натрия марки «х. ч.», помещенной во фторопластовый реактор, добавляли раствор каустической соды концентрации 200 г/л, приготовленный из едкого натра марки «ч.д.а.» в количестве 110% от стехиометрически необходимого по реакции (1). Процесс вели при непрерывном перемешивании, различных температурах и временах выдержки. Получающийся при этом фторид натрия осаждался, а кремнезем в виде метасиликата натрия оставался в растворе.

После отделения жидкой фазы (ж) от твердой (т) фильтрованием, дальнейшей промывки осадка насыщенным раствором фторида натрия при соотношении Ж:Т=4:1 и сушки при 100° в полученном продукте определяли содержание NaF, SiO₂, Na₂O. Общее содержание примесей в сухом продукте определяли спектральным анализом.

Результаты опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что при температуре разложения кремнефторида натрия 60° и временах выдержки 60 мин и выше получается фторид натрия, соответствующий марке «ос. ч.». Из таблицы следует также, что с повышением температуры реакции и времени выдержки размеры кристаллов полученного фторида натрия уменьшаются, вследствие чего увеличивается влажность отфильтрованного продукта.

После отделения фторида натрия фильтрат и промывные воды с содержанием Na₂SiO₃—66,2, NaOH—13, NaF—31 г/л использовали для

разложения новой порции кремнефторида натрия по реакции (2). С этой целью указанный раствор разбавляли водой из расчета, чтобы при разложении им кремнефторида натрия весь полученный фторид натрия находился в растворенном виде [8].

Таблица 1

Состав и средние размеры кристаллов фторида натрия в зависимости от температуры и времени выдержки*

Температура, °С	Время выдержки, мин	Состав сухого продукта, %		Средний размер кристаллов NaF, мкм	Влажность NaF после промывки, %
		NaF	SiO ₂		
45	20	96,60	3,30	120,3	5,80
	30	99,60	0,30	106,4	5,88
	60	99,80	0,13	100,8	5,98
	90	99,90	0,07	95,2	6,60
60	20	98,60	1,30	67,0	7,35
	30	99,70	0,25	56,4	8,43
	60	99,95	0,04	56,0	9,08
	90	99,97	0,02	56,0	10,01
65	20	98,70	1,2	60,0	7,30
	30	99,70	0,21	59,0	9,62
	60	99,99	не обн.	50,0	11,80
	90	99,99	не обн.	50,0	11,60
70	20	99,99	не обн.	44,8	9,66
	30	99,99	не обн.	44,8	10,32
	60	99,99	не обн.	44,8	11,25
	90	99,99	не обн.	44,8	12,26
75	20	99,99	не обн.	33,6	10,28
	30	99,99	не обн.	33,6	11,32
	60	99,99	не обн.	33,6	11,54

* Общее содержание Na₂O, Al⁺³, Fe⁺², Mg⁺² в сухом осадке не превышало 0,001%.

Таблица 2

Содержание фтористого натрия в кремниевой кислоте в зависимости от соотношения Ж:Т при промывке*

Соотношение жидкой фазы к твердой (Ж:Т) при промывке	Содержание компонентов в сухом осадке, %	
	SiO ₂	NaF
2:1	89,0	11,0
5:1	92,3	7,7
10:1	94,5	5,5
20:1	97,5	2,5
30:1	98,6	1,4
40:1	99,8	0,2
50:1	99,82	0,18

* Общее содержание Al, F, Mg не превышало 0,001%.

Разложение проводили непрерывным перемешиванием при температуре 50° , времени выдержки 45 мин и рН 6—7. После отделения жидкой фазы от твердой полученный гель кремниевой кислоты промывали водой при различных соотношениях жидкой и твердой фаз.

Результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что промывка геля кремниевой кислоты при соотношении Ж : Т = 40 : 1 позволяет получать белую сажу с содержанием основного вещества более 98%.

Проведено электронно-микроскопическое исследование белой сажи, на рис. 1 представленной областями рыхлоупакованных агрегатов размером от 6000 до 12000 Å, состоящих из частиц 100—300 Å. Промежутки между агрегатами (транспортные поры) от 600 до 14000 Å.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки белой сажи.

На рис. 2 видны области более плотно упакованной мелкодисперсной структуры, в которых размеры агрегированных образований составляют 1000—4500 Å. Размер первичных элементов структуры тот же, т. е. 100—300 Å. Наряду с этим встречаются локально-сосредоточенные «страттовые» образования и плотнослоистые бесструктурные образования (отмечены стрелкой).



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки белой сажи.

Удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции Кг составляет $420 \text{ м}^2/\text{г}$.

Разложение кремнефторида натрия проводили при концентрациях раствора каустической соды 200—250 г/л. Опыты показали, что при концентрациях каустической соды выше 250 г/л затрудняются процессы фильтрования и промывки полученного осадка фторида натрия. При концентрациях же ниже 200 г/л увеличивается количество фторида натрия в растворе, что приводит к его уменьшению в осадке. Поэтому оптимальными концентрациями раствора каустической соды для разложения Na_2SiF_6 можно считать 200—250 г/л.

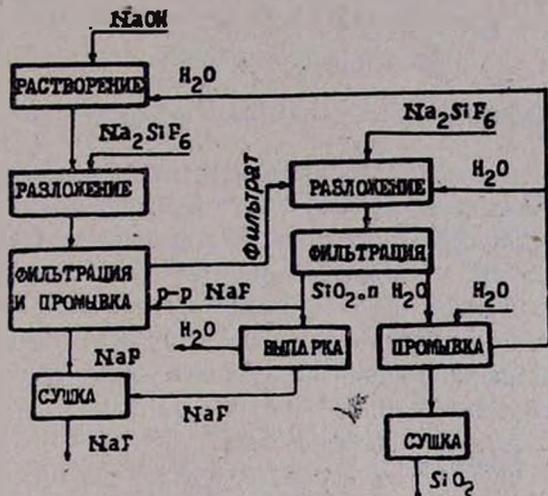


Рис. 3. Принципиальная схема переработки кремнефторида натрия с получением особо чистого фторида натрия и белой сажи,

По вышеуказанной схеме в оптимальных условиях проводили разложение технического кремнефторида натрия, содержащего (в %): основного вещества—93, SiO_2 —5,7; HCl —0,15; влаги—1; остальных примесей—0,05.

Полученный фторид натрия содержал до 99,57% основного вещества.

На основании проведенных исследований предлагается принципиальная технологическая схема переработки кремнефторида натрия с получением особо чистого фторида натрия и белой сажи (рис. 3).

ՀԱՏՈՒԿ ՄԱՔՐՈՒԹՅԱՆ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՅՏՈՐԻԴԻ ԵՎ ՍՊԻՏԱԿ ՄՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ, ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՀԵՔՍԱՅՏՈՐՍԻԼԿԱՏԻՑ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ և Զ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Մշակված է նատրիումի ֆտորիդի և սպիտակ մրի ստացման նոր երկփուլ եղանակ, ըստ որի առաջին փուլում նատրիումի հեքսաֆտորսիլիկատը քայքայում են 200—300 գ/լ կոնցենտրացիայի կաուստիկ հիմքի լուծույթի այնպիսի քանակով, որպեսզի ստացվի նատրիումի ֆտորիդ և մետասիլիկատներ կրորդ փուլում ստացված նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթն անջատում են նատրիումի ֆտորիդի լուծույթից և այն շեղորացնում նոր բաժին

նատրիումի հեքսաֆտորսիլիկատով՝ ստանալով նատրիումի ֆտորիդի լուծույթ և սիլիկաթթվի նստվածք, որի հետագա մշակումից և սպիտակ մուր, շատատված է, որ առաջարկված եղանակն ապահովում է բաղադրամասերի բաժանման բարձր աստիճան և թույլատրում է առանց թափոնների տեխնոլոգիայով ստանալ հատուկ մաքրության նատրիումի ֆտորիդ և սպիտակ մուր:

PREPARATION OF SODIUM FLUORIDE OF SPECIAL GRADE PURITY AND SILICA FILLERS FROM SODIUM HEXAFLUOROSILICATE

S. S. KARAKHANIAN, S. A. SAHARUNIAN and Z. A. GUEVORKIAN

A new two-step method for preparing sodium fluoride and silica fillers has been developed, at the first stage of which, sodium hexafluorosilicate is decomposed by a solution of caustic soda of such a concentration (200—300 g/l) that sodium fluoride and metasilicate are obtained. At the second stage the metasilicate solution thus obtained is separated from the sodium fluoride solution and neutralized with a fresh portion of sodium hexafluorosilicate. As a result a solution of sodium fluoride and a precipitate of silicic acid are obtained. A further treatment of the latter yields silica fillers. It has been established that the proposed method provides a high degree separation of components and allows to obtain sodium fluoride of high grade purity and silica fillers without any waste products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 1110.
2. Л. Н. Архипова, В. М. Рамм, И. М. Мальцева, ЖВХО, 4, 415 (1969).
3. Л. Н. Архипова, Распределение фтористых соединений в производстве фосфорных удобрений, Тр. НИУИФ, вып. 215, стр. 69 (1971).
4. Авт. свид. СССР № 163594 (1964); Бюлл. изобр. № 13 (1964).
5. Авт. свид. СССР № 502844 (1973); Бюлл. изобр. № 6 (1976).
6. Д. Ф. Ризе, А. С. Коробицын, Хим. пром., 2, 47 (1969).
7. Ю. А. Козлов, Г. Н. Богачев, ЖПХ, 39, 1183 (1966).
8. С. С. Караханян, С. А. Сагарунян, С. В. Закарян, Э. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 30, 905 (1977).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.31+547.361.3+547.32+547.33

РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ*. II

Н. М. МОРЛЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 I 1985

II. Реакции замещения-перегруппировки

Реакции замещения-перегруппировки аллильных систем по настоящее время являются предметом пристального внимания исследователей и многочисленных споров и дискуссий [168]. Для их лучшего понимания остановимся вкратце и на нормальном нуклеофильном замещении.

1. Нормальное бимолекулярное нуклеофильное замещение

Известно, что аллилгалогениды по сравнению с предельными аналогами в реакциях нуклеофильного замещения проявляют значительно большую активность [169, 170], что объясняется стабилизирующим влиянием двойной связи в переходном состоянии, приводящим к понижению энергии активации [1, 2, 169, 171]. В литературе имеется достаточное количество работ, посвященных изучению факторов, влияющих на скорость S_N2 реакций. В частности, выявлена роль субстрата, конфигурации и электронного строения входящих и уходящих групп, их электроотрицательности, полярности, положения, растворителя и многих других параметров [1, 36, 169, 172—175].

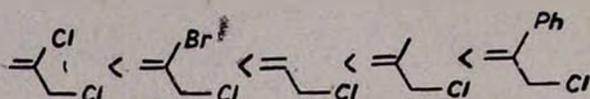
В ряду α -, β - и γ -замещенных аллильных систем α -системы имеют более жесткое строение по сравнению с предельными аналогами, а заместитель в α -положении создает наибольшие пространственные препятствия в реакциях замещения, поэтому α -хлораллилхлорид и α -метилаллилхлорид менее активны, чем аллилхлорид [1]. Замечено также, что при наличии двух заместителей у α -углеродного атома замещение по S_N2 механизму не протекает [1—3].

Согласно имеющимся представлениям, в S_N2 аллильных реакциях в переходном состоянии с наименьшей энергией уходящая группа, α -углерод и входящая группа находятся на прямой, перпендикулярной плоскости, образованной α -, β - и γ -углеродными атомами [172, 174].

Реакции β - и γ -монозамещенных аллилхлоридов с йодистым калием показали, что независимо от электронных эффектов заместители в γ -положении способствуют замещению, в то время как в β -положении действуют избирательно [176—184]. Установлено также, что реакцион-

* Продолжение. Начало см. Арм. хим. 38, 483 (1985).

ная способность аллилгалогенидов возрастает в следующей последовательности [169, 172—174]:



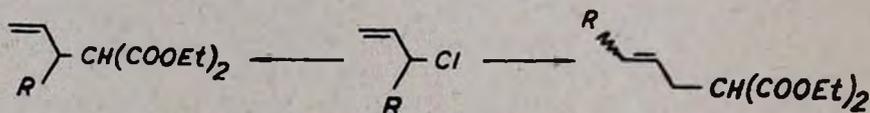
Относительно влияния уходящих групп имеется много данных [1—3]. Так, например, было показано, что скорость взаимодействия бромистого аллила с йодистым калием в ацетоне в 800 раз превышает скорость аналогичной реакции хлористого аллила [185], в то время как алкилбромиды по S_N2 механизму реагируют всего лишь в 30—40 раз быстрее соответствующих хлоридов [36].

Ингольд [36] считает, что скорость замещения галогена анионным реагентом с увеличением полярности среды должна понизиться. Однако, по данным некоторых авторов [186, 187], скорость щелочного гидролиза хлористого аллила в водном растворе диоксана, вопреки теории, возрастает по мере увеличения количества воды. Тем не менее добавление нитрометана к ацетонному раствору хлористого аллила понижает скорость обмена хлора, причем в случае хлористого аллила это влияние меньше, чем в случае нормального хлористого пропила [165]. Шмитц [188] установил, что скорость гидролиза аллил- и β -метилаллилхлоридов возрастает при добавлении азотнокислого натрия или поваренной соли. В работе [189] сообщается, что сольволиз аллилбромида в диоксане протекает по S_N2 механизму, для применяемых же реагентов по их нуклеофильности выведен следующий ряд относительной реакционной способности: $^-\text{OEt} > ^-\text{OMe} > \text{OH}^-$.

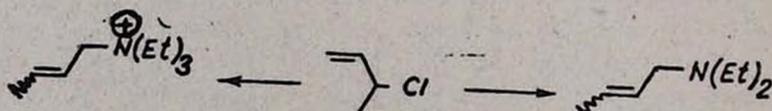
2. Аномальное бимолекулярное нуклеофильное замещение

Уже в 20-х годах было показано, что при сольволизе аллильных галогенидов получают изомерные продукты [1, 2, 102, 168], образование которых было объяснено позже S_N2' механизмом [190, 191].

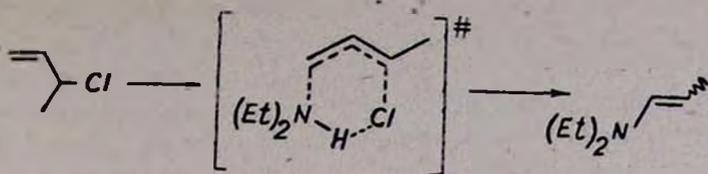
Янг и др. [192, 193] сообщили, что α -метилаллил- и α -этилаллилхлориды реагируют с малонатом натрия с образованием и продуктов аномального замещения.



Было показано, что α -метилаллилхлорид образует с диэтил- или триэтиламинами исключительно продукты S_N2' реакции [194].



Интересно, что в случае вторичных аминов скорость реакции оказалась намного выше, что можно было объяснить [192, 194] содействием водорода, находящегося у азота по схеме:



Ингленд, Хьюз [161] и Ингольд [36] предложили классифицировать подобные реакции как протекающие не по S_N2' механизму, а по S_N1' . Согласно другим авторам, предварительное образование водородной связи в реакциях аллилгалогенидов с аминами не является необходимым условием для S_N2' механизма [195, 196].

Сообщается о замещении по S_N2' механизму в α - и γ -метилаллилбромиды [161]. При этом установлено, что в реакции замещения легко вступают также пространственно затрудненные аллилхлориды [197—201]. Далее Мейзенгеймер и Линк [202] показали, что при обработке α -этилаллилхлорида диэтил- или диметиламином получается продукт аномального замещения, который в свою очередь образуется также из γ -этилаллилхлорида.

Образование аномальных продуктов было зафиксировано впоследствии Джонсоном, Ласи и Смитом [203] в реакциях этинилаллильных галогенидов с диэтиламином. В аналогичных условиях анилин с этими галогенидами дает смесь продуктов нормального и аномального замещения [192, 204], в то время как 2-хлор-3-пентен-1-ол образует аномальный продукт только при нагревании с этиламином [205].

Янг с сотрудниками показали, что, помимо аминов, продукты аномального замещения с аллильными галогенидами образуют также тиомочевина и ее производные [95, 196, 206, 207]. Они пришли к заключению, что водород первичных и вторичных аминов способствует лишь ускорению реакции. Позднее исследованием изотопных эффектов $^{12}C/^{14}C$ при α, β, γ -углеродах, а также положительных изотопных эффектов $^{35}Cl/^{37}Cl$ в аллильных системах выяснено, что замещение является согласованным процессом, и что атака амина на γ -углерод происходит синхронно с миграцией π -связи и разрывом α -углерод-галоген связи [208]. Естественно, что при использовании дейтерированных аминов картина не меняется [209, 210]. Это послужило основанием для предположения, что в переходном состоянии не возникают водородные связи. Частично доказанным можно считать и то, что α -заместители (в особенности галоген) способствуют аномальному замещению [31, 171, 198—200, 207, 211, 212]. Считается, что благодаря своей электроотрицательности атом галогена облегчает атаку на γ -углеродный атом аллильной системы [158, 198—200, 213]. В противоположность сказанному γ -заместители обычно способствуют реакции нормального замещения [36, 143, 169, 172—174].

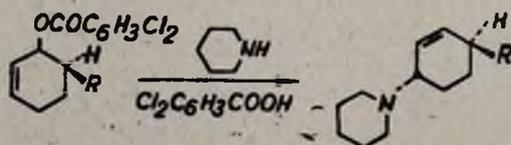
В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния характера нуклеофила [31, 194, 211] и растворителя [214] на направление бимолекулярного нуклеофильного замещения в аллильных системах. При применении первичных и вторичных аминов в качестве нуклеофилов преобладает аномальное замещение, а в случае триметил-

амина имеет место исключительно S_N2' реакция [194—196, 206]. На примере S_N2 реакции *транс*-бензоилфенилаллилгалогенидов с различными аминами установлен следующий ряд уменьшения нуклеофильности [215]: пиперидин > морфолин > N-метилциклогексиламин ~ циклогексиламин > *трет*-бутиламин > триэтилкарбониламин. Было выяснено также, что при взаимодействии хлористых α -хлораллила и α,α -дихлор- β -метилаллила с тиофенолятом наибольшая скорость S_N2' реакции достигается в системе этанол—вода (75—25%) [214], хотя известно, что использование полярного растворителя в случае несущего заряд нуклеофила должно было привести к обратному результату. Аналогично реакция α -метилаллилхлорида и диметиламина, протекающая по S_N2' механизму в бензоле, осуществляется в 10 раз быстрее, чем в менее полярном циклогексане [214].

Изучая S_N2' реакции аллильных систем, Бордуэлл с сотр. [172] предположили, что они являются синхронными процессами, однако в дальнейшем авторы пришли к мысли, что эти процессы протекают через образование ионной пары (точнее ионного триплета) с последующим возникновением связи у γ -углерода [216—219]. Начиная с этих работ, на смену первоначальным представлениям [220] пришли механизмы с промежуточным образованием ионных пар [221—224]. Однако некоторые авторы по сегодняшний день находят, что поляризация субстрата, предшествующая возникновению ионной пары, происходит вследствие атаки нуклеофила [225, 226].

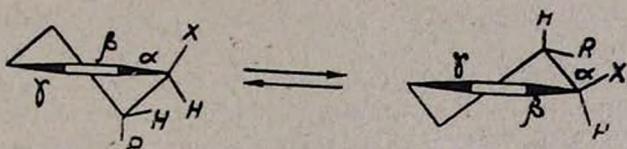
Ряд работ посвящен установлению стереохимии аллильных замещений. Еще десятилетия тому назад считалось, что для перехода из sp^3 состояния в sp^2 наиболее благоприятно *цис*-расположение входящей и уходящей групп [220, 227], способствующее син-атаке нуклеофила. Некоторые авторы [228—230] считают, что син-атака исключительно хорошо объясняет стереохимию S_N2' реакций в аллильного типа циклических системах. Следует отметить, что теоретические исследования также свидетельствуют в пользу син-атаки [231—241]. Используя Вудворд-Гофмановский метод сигматропных реакций, Ан показал, что синхронные процессы должны протекать по *anti*afacial, однако в тех случаях, когда замещаемая группа уходит при нуклеофильном содействии, предпочтительным становится *syn*afacial направление [242]. Впоследствии для S_N2' реакций предпочтительность син-стереохимии была подтверждена использованием техники оптических смещений [243]. Работы Уатса с сотр. [244, 245] свидетельствуют в пользу того, что атака нейтральных нуклеофилов должна протекать по син-, а анионных — по анти-направлениям.

Исследования стереохимии аллильных замещений на модельных объектах показали, что они протекают и регио-, и стереоспецифично [228, 229].

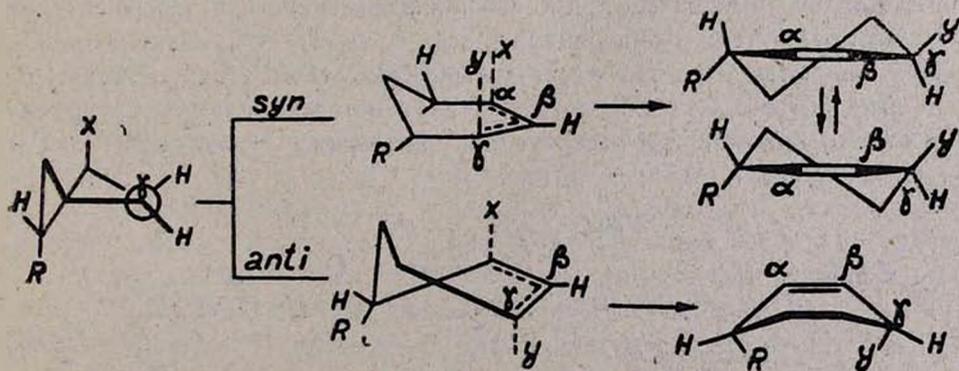


Однако при использовании в аналогичной реакции дибутилмалоната при $R=CH_3$ (малообъемная группа) в качестве нуклеофила был получен продукт S_N2' замещения, а в остальных случаях, подобно S_N2' реакциям с аминами, за некоторыми исключениями [246, 247]—продукты син-замещения.

Для того, чтобы исключить предположения о том, что конечные вещества образуются из предварительно перегруппированных продуктов, были проведены опыты с наиболее легко поддающимися изомеризации аллильными системами. Было установлено, что и здесь при использовании аминов в качестве нуклеофилов, в основном, образуются продукты син-замещения [246]. Применение же ионных нуклеофилов (пропантиолят натрия) и варьирование растворителями привело в некоторых случаях к преобладанию анти-замещения [246]. Была сделана попытка объяснить это исходя из конформационных особенностей замещенных циклогексенов—предпочтительности квази-диэкваториального состояния по сравнению с квази-диаксиальным [248].

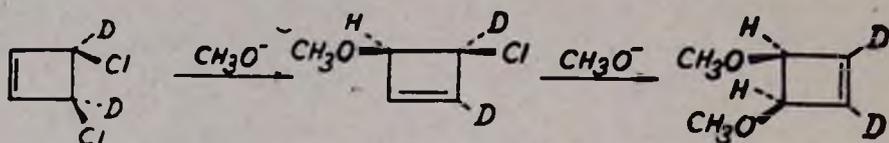


С другой стороны считают, что для замещения квазиаксиальный электроотрицательный заместитель по сравнению с квазиэкваториальным находится в более благоприятных условиях [249, 250], и несмотря на то, что конформация заместителя в квазиэкваториальном состоянии частично предпочтительнее [249, 251], S_N2' реакция начинается с той конформации, где уходящая группа находится в квазиаксиальном состоянии, поскольку связь $C_\alpha-X$ почти параллельна оси p -орбиталей C_β и C_γ . Последнее способствует превращению возникающей орбитали (у C_α) в π -систему с орбиталью C_β [249, 252, 253]. Отсюда следует, что из двух возможностей атаки нуклеофила—син (сверху) и анти (снизу)—предпочтение следует отдать первой, ибо при этом получается наиболее устойчивое состояние полукресла, тогда как анти-атака должна привести к конечным продуктам через переходное состояние формы ванны. Понятно, что диаксиальное полукресло, возникшее вследствие син-атаки, перейдет в устойчивую диэкваториальную форму [254, 255].

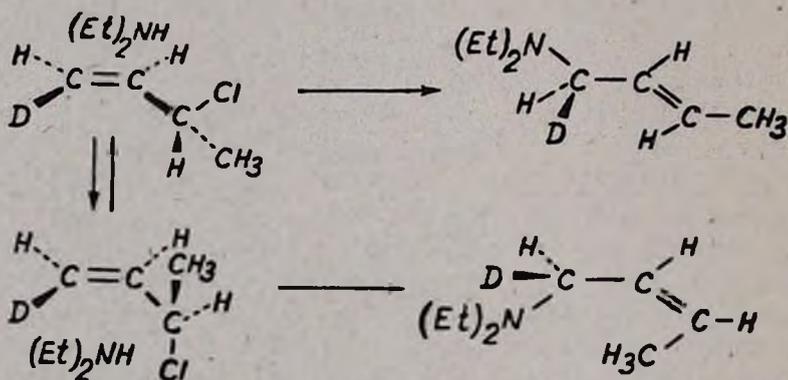


Таким образом, если уходящая группа находится в квази-аксиальном состоянии, должна иметь место син-атака, а в квази-экваториальном—анти-атака [254, 255], что подтверждено также квантово-механическими расчетами [256].

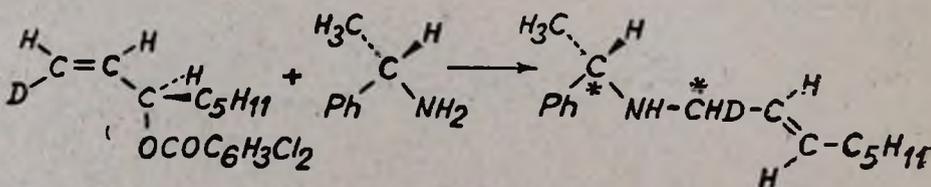
Интересно, что есть случаи, когда квази-аксиально или квази-экваториально фиксированные уходящие группы замещаются легко, и это дает основание предположить, что роль аксиально расположенных уходящих групп в этих процессах переоценивается [229, 230, 257]. Предпочтительность син-атаки наглядно проиллюстрирована на нижеприведенной схеме, где несмотря на определенные пространственные затруднения, вызванные менее реакционноспособными хлором в первом случае и метоксигруппой—во втором, последовательно реализуется син-замещение [258].



Не менее важны также стереохимические исследования реакций замещения аминами в нижеприведенных оптически активных аллилхлоридах [259, 260]. Так, установлено, что оптически активный (R) 3-хлор-1-бутен с диэтиламиноом дает смесь продуктов S_N2' и S_N2 в соотношении 99 : 1, причем E : Z равно 95 : 5, образующихся по крайней мере на 96% в результате син-стереоспецифического замещения по схеме:



Аналогичные данные получены при взаимодействии (S) энантиомера 3-хлор-1-бутена и пиперидина. Здесь продукты S_N2' реакции на 95—99% являются следствием син-атаки. Результаты взаимодействия оптически активных эфиров с (R) и (S) α -метилбензиламинами показывают, что при S_N2' реакции предпочтение также нужно отдать син-замещению [261].



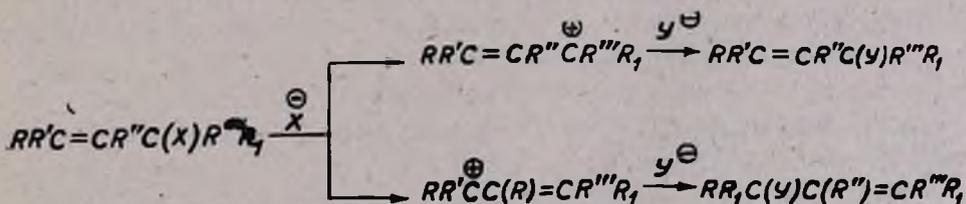
В последних двух реакциях с аминами при переходе от хлорида к эфиру замечается ощутимая разница в соотношении продуктов син- и анти-замещения—хлорид более склонен к син-замещению. Не исключено, что это является следствием различной склонности уходящих групп к перегруппировкам. Еще более значительные изменения в региохимии реакций в зависимости от уходящих групп были замечены в близко стоящих аллильных циклических субстратах [262, 263].

Исследования по внутримолекулярным аллильным S_N2' реакциям недостаточны для того, чтобы отдать предпочтение син- или анти-замещению. Так, если аллильные системы, содержащие активный метиленовый компонент подвергаются внутримолекулярной син-циклизации [264, 265], то на примерах тиолят-ионов показано, что циклозамещение идет преимущественно с анти-связыванием [266, 267]. Заслуживают внимания работы по циклизации ряда карбоксикислот, протекающей с син-атакой с удалением брома [268], в то время как сопряженное основание лактонового эфира циклизуется с уходом брома—с анти-атакой [269].

Ряд исследований посвящен как регио-, так и стереохимии реакций циклоприсоединения аллильных систем с синхронным отщеплением аллилового фрагмента [251, 252, 254, 256, 270—275]. Следует отметить, что имеются также исключения [270] из правила син-замещения [244, 245, 271, 272]. Примечательно, что были обнаружены также родственные S_N2' , E 2' (1,4-элиминирование) процессы [4, 231—243, 276—279].

3. Нормальное и аномальное мономолекулярное нуклеофильное замещение

В реакциях нуклеофильного замещения аллильных систем, протекающих по мономолекулярному механизму (S_N1 , S_N1'), образуется мезомерный аллильный катион, и, как и в случае бимолекулярного замещения, возможно образование продуктов изомерного строения по схеме:



Подобно S_N2 реакциям, здесь также при переходе от соответствующих насыщенных систем имеет место повышение скорости реакции [280]. Факторы, определяющие реакционную способность аллильных систем в S_N1 реакциях, в основном, связаны со структурными особенностями субстрата. Известно, что заместители, стабилизирующие промежуточный карбениевый ион, способствуют реакции [171]. Установлено, что электронодонорные заместители у α - и γ -углеродных атомов аллильной системы, ускоряют реакцию за счет понижения ее энергии активации, причем, независимо от положения заместителей, влияние их

проявляется почти с одинаковой эффективностью [1]. Алкильные группы как в α -, так и в β -положениях ускоряют реакцию в 2000—5000 раз, тогда как влияние фенильной группы превышает воздействие одной метильной группы (в α - или γ -положениях). Это означает, что мезомерный эффект приводит к большей стабилизации промежуточного аллилового катиона, чем электронное смещение по индукционному механизму. Об этом свидетельствует также то, что галоген, в частности хлор, как в α -, так и в β -положениях в значительной степени ускоряет реакцию сольволиза аллилгалогенидов. С другой стороны, влияние характера заместителей на направление сольволиза хорошо демонстрируется на примерах γ, γ' -дибензил- и γ, γ' -диметилаллилбромидов, где при переходе от первого ко второму доля аномального ацетолиза и гидролиза увеличивается почти в 6 раз [143].

Как и ожидалось, мономолекулярное замещение аллильных систем определяется сольватирующими, ионизирующими и нуклеофильными свойствами растворителя [1, 2—4]. Высокое значение ионизирующих и сольватирующих свойств растворителя и увеличение числа донорных заместителей в субстрате определяют S_N1 механизм. Так, сольволиз β -метилаллил- и γ -хлораллилхлоридов в водном этаноле является бимолекулярным процессом и мало зависит от полярности растворителя, в то время как в случае α, α - и γ, γ -диметилаллилхлоридов реакция мономолекулярна и намного быстрее протекает в водном этаноле, чем в абсолютном. С другой стороны, введение в систему более сильного нуклеофила, как и следовало ожидать, не приводит к изменению скорости реакций замещения аллильных систем, протекающих по S_N1 механизму [214, 280, 281].

В реакциях сольволиза, если растворитель хорошо сольватирует уходящую группу и является слабым нуклеофилом, образуется ионная пара, которая до диссоциации в сольватированные ионы может ковалентно связаться с растворителем. Это приведет к продуктам нормального (S_N1) замещения, если же ионная пара перегруппировывается в более устойчивую сольватированную внутреннюю ионную пару и после этого вступает в реакцию, то возможно образование аномального (S_N1') продукта [174, 282, 283].

Сообщается, что в этих реакциях продукты замещения имеют в основном конфигурацию, сходную с конфигурацией исходных соединений [220], что объясняется взаимодействием π -орбитали двойной связи с карбениевым центром, препятствующим свободному вращению вокруг ординарной C—C связи [220, 284, 285]. Повышение полярности растворителя, способствующее концентрированию ионного заряда у более замещенного атома углерода, направляет реакцию в сторону образования наименее алкилированного олефина. В этом кроется причина того, что из растворителей—вода, этанол, уксусная кислота, вода способствует образованию названных олефинов в большей степени, чем этанол, а последний—в большей, чем уксусная кислота [286]. Из сказанного вытекает, что чем меньше значение диэлектрической постоянной среды, тем меньше будут отличаться в процессе сольволиза заряженные центры двух аллильных карбкатионов [287]. Поэтому α -фенил- γ -метал-

лиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты в 60% водном диоксане образует 16% α -арильного производного, в то время как в метаноле его содержание достигает 34%.

Интенсивное изучение сольволиза аллилгалогенидов продолжается по настоящее время. В частности, показано, что аллилхлориды при высоких температурах и давлении гидролизуются с образованием соответствующих спиртов [288, 289] и структурно изомерных продуктов [290, 291]. Реакции сольволиза катализировались окисями или солями меди и хрома [289, 292, 293], причем установлено, что реакции катализируемых и некатализируемых процессов имеют первый порядок по аллилхлориду [294, 295]. Интересно, что вода может быть хорошей средой для аминолиза аллильных галогенидов в присутствии хлоридов меди [296, 297]. Ускорение сольволиза аллилгалогенидов солями меди и хрома объясняется рядом авторов способностью последних образовывать π -комплексы с аллильными системами [141, 298—301]. Соли меди, в качестве катализаторов, были использованы также в реакциях ацетолита аллилхлоридов, приводящих с высокими выходами к продуктам как нормального, так и аномального замещения [302]. Кочи [303] считает, что сольволиз (ацетолит) аллилгалогенидов, катализируемый солями меди, имеет радикальный характер.

Было показано также, что при щелочном гидролизе аллилхлорида катализирующее влияние оказывает ряд элементов с переменной валентностью, активность которых падает в следующем ряду: $Rh > Ni \simeq Pd > Pt$ [304]. Сравнение $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -тетраметилпропилхлорида и соответствующих дейтерозамещенных аллильных и пропаргильных аналогов показало, что проявляется вторичный стерический изотопный эффект, который объясняется тем, что в подобных системах наряду с гиперконъюгацией действует также пространственный фактор [305]. Сообщается, что сольволиз аллилгалогенидов сопровождается также внутримолекулярной аллильной изомеризацией [142, 306]. Изучение каталитического и некаталитического сольволиза аллилхлоридов и фенилсульфонатов аллиловых спиртов показало, что катализируемая реакция—второго порядка, а некатализируемая—первого [307], и, если механизм гидролиза фенилсульфонатов аллиловых спиртов близок к S_N1 , то в случае аллилхлоридов имеет место S_N2 механизм. Было установлено также, что если алкенилсульфиды в водноспиртовой среде в присутствии нитрата серебра гидролизуются с образованием продуктов нормального замещения [308], то сольволиз оптически активного нитробензойного эфира *транс*- α, γ -диметилаллилкарбинола [309] протекает в 60 и 90% водном ацетоне в присутствии катализатора. В последнем случае констатированы как рацемизация, так и кислородное меченое и немеченое равновесие, причем последнее достигается через внутренний возврат из промежуточной ионной пары.

4. Внутримолекулярное нуклеофильное нормальное и аномальное замещение

Имеется группа аллильных реакций, которые Ингольдом с сотр. [310] отнесены к процессам, протекающим по S_N1^* механизму. Первым

типичным примером является взаимодействие алиловых спиртов с хлористым тионилом [31, 310]. При этом были зафиксированы продукты нормального и аномального замещения и сделано предположение, что первоначально образуются аллилхлорсульфинаты, которые затем по типу «внутреннего замещения» превращаются в конечные продукты.

В некоторых случаях, в особенности при наличии арильных заместителей промежуточно образующиеся эфиры были выделены и охарактеризованы [311, 312]. Ожидалось, что в S_N1' реакциях α,β -двухзамещенные аллилхлорсульфинаты сохранят оптическую активность, и действительно, Янгу с сотр. [213], а также ряду других исследователей [313—315] удалось наблюдать это. Интересно, что реакцию возможно направить в сторону образования аномальных продуктов не только в случае вторичных, но и первичных алиловых спиртов при их взаимодействии с хлористым тионилом [19, 316, 317]. Осуществить такое превращение удастся в очень разбавленных эфирных растворах: при больших концентрациях хлористого тионила образуются два изомерных аллилхлорида [318—320].

Предполагается [321], что S_N1' реакции могут протекать по одноступенчатому синхронному механизму или с промежуточным образованием карбоний-сульфоний ионной пары. Как полярные растворители, так и α - и γ -электродонорные заместители ускоряют эти реакции [44]. В системах, содержащих электроноакцепторные заместители, скорость таких реакций резко падает [311, 312]. Было установлено, что если разложение алиловых хлорсульфинатов протекает по S_N1' механизму, то добавление ионов хлора изменяет характер процесса в сторону S_N2 . Однако, если разложение хлорсульфинатов вторичных спиртов проводить в диоксане или двуокиси серы, т. е. в растворителях, способствующих образованию ионных пар, то получающиеся вторичные хлориды частично сохраняют конфигурацию [322].

Оливер и Янг [322] показали, что при разложении алиловых эфиров хлормуравьиной кислоты аналогично разложению их хлорсульфинатов и независимо от используемого растворителя возникает смесь изомерных хлоридов. Авторы предполагают, что реакция протекает с промежуточным образованием ионных пар и происходит S_N1' замещение.

Наглядным примером S_N1' реакций, протекающих по внутримолекулярному циклическому механизму, является «ацетоллиз» α,α -диметилаллилхлорида [11, 323].

Вышеприведенные, а также другие [324, 325] данные показывают, что, действительно, реакции нуклеофильного замещения алильных систем в зависимости от характера субстрата и нуклеофила могут протекать как по S_N1 , S_N2 , так и по S_N2' , S_N1' (циклический процесс) механизмам.

III. Препаративные аспекты алильных реакций

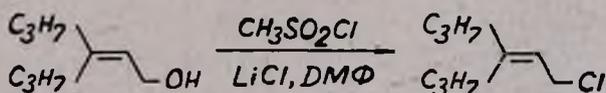
При исследовании реакций алильных систем возникает необходимость выбора условий, создающих возможность для их регио- и стереоспецифического протекания, обеспечивающих высокий оптический вы-

ход при наличии хирального углеродного центра, и, наконец, исключают побочные процессы. Указанные проблемы достаточно трудно разрешимы и специфичны для каждого превращения. Поэтому мы постараемся проиллюстрировать имеющиеся в этой области достижения лишь на примерах превращений алиловых спиртов в соответствующие галогениды и реакций с образованием углерод-углеродных связей. Выбор этих реакций частично обоснован и тем, что они имеют наибольшее препаративное значение.

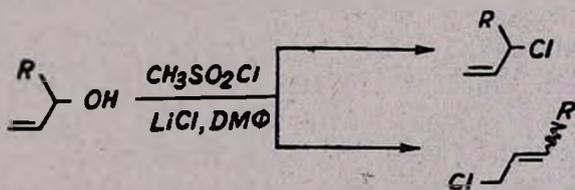
1. Реакции с образованием углерод-галоген связи

Янгом с сотрудниками сообщается, что хлористый тионил с α - или γ -метилаллиловыми спиртами образует продукты замещения-перегруппировки [326]. Показано, что присутствия основных агентов (например, третичных аминов) достаточно, чтобы повысить региоселективность реакции и направить ее в сторону образования продукта α -атаки. Третичные спирты независимо от условий приводят к смеси изомеров [327]. Установлено также, что γ -атака (в эфире) протекает по син-стереохимическому пути [328]. Эти результаты довольно успешно были использованы в ряде специальных синтезов [329—332].

Другими наиболее употребляемыми реагентами превращений алиловых спиртов в хлориды являются хлориды фосфора; при этом, лишь в случае первичных алиловых спиртов процесс протекает стереоспецифично с образованием продуктов перегруппировки-замещения [333—339]. В противоположность этому в реакциях замещения метилсульfoxлоридом только в случае первичных карбинолов процесс протекает региоспецифично (без перегруппировки) [340—342].



Вторичные спирты реагируют, образуя смесь ожидаемых изомерных хлоридов, соотношение которых меняется с увеличением размеров α -заместителей, при этом повышается количество продукта перегруппировки-замещения [343].

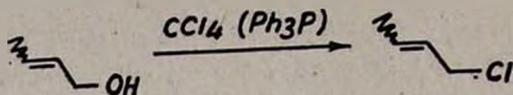


В случае γ -метилаллиловых спиртов реакция стереоспецифична [342].

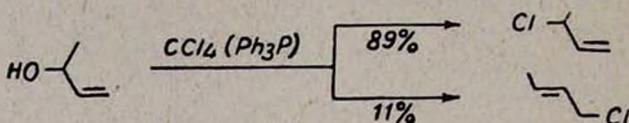
Сообщается, что тозилаты ряда алильных карбинолов превращаются хлористым литием в соответствующие галогениды, причем реакция как регио- так и стереоспецифична [344]. Другие авторы отмечают, что в случае γ,γ -дизамещенных карбинолов частично образуется так-

же продукт аномального замещения [345]. Региоспецифично реагируют и толуолсульфонаты аллильных карбинолов, причем процесс протекает с почти полной инверсией [346, 347].

В последнее время разработан ряд других методов регио- и стереоспецифического превращения первичных аллильных карбинолов в соответствующие хлориды [333, 345, 348—351]. Среди них заслуживает наибольшего внимания применение в качестве реагента смеси четыреххлористого углерода и трифенилфосфина, реагирующей с γ -металлиловым спиртом региоспецифично,



а с α -металлиловым спиртом—региоселективно [352].



Отметим, что в этой реакции четыреххлористый углерод успешно можно заменить четырехбромистым [353—358]. Показано, что в ряду α -метил-, α -*n*-бутил-, α -*изо*-бутилаллиловых спиртов увеличивается выход продуктов аномального замещения. И, наконец, предлагается заменить четыреххлористый углерод [334, 343, 359] гексахлорацетоном [360, 361].

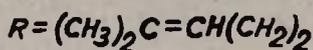
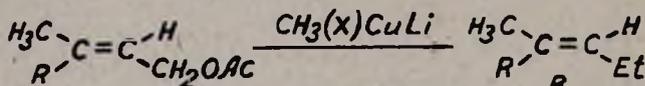
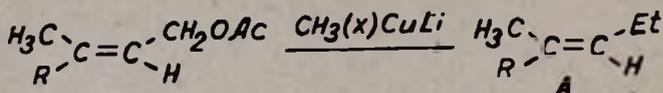
2. Реакции с образованием углерод-углеродной связи

Среди реакций замещения аллильных систем наибольший интерес представляют те, в процессе которых возникают новые углерод-углеродные связи, т. к. они являются основой для синтеза природных соединений [362]. В частности, это—превращения металлоорганических соединений на базе аллильных систем и реакции аллильных систем с металлоорганическими соединениями. Из них реакции с магниорганическими соединениями уже подробно обсуждались [7, 18, 19]. Поэтому целесообразно в настоящем обзоре изложить лишь некоторые основные аспекты общей проблемы.

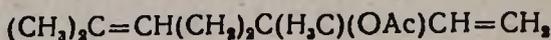
Известно, что аллилхлориды, взаимодействуя с металлоорганическими соединениями, приводят к образованию смеси двух алкенов. Предполагается, что как в случае магниорганических [363], так и литий- и натрийорганических [364—366] соединений процесс протекает через промежуточную ионную пару. Этим объясняется изменение геометрии заместителей у двойной связи в реакциях замещения аллильных систем *цис*- и *транс*-строения [366]. Интересно, что независимо от используемых изомерных хлоридов и металлоорганических соединений, получаются смеси почти одинакового состава, в которых основным является продукт с заместителем у первичного углеродного атома.

Другие авторы считают, что в реакциях аллильных систем с металлоорганическими соединениями в качестве интермедиатов образуются

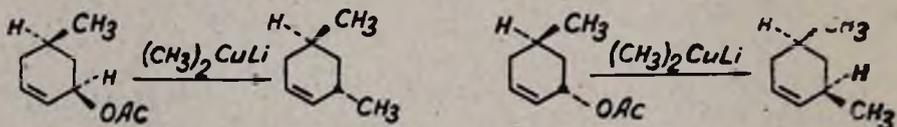
ния. Следует отметить, что при замене ацетатной группы триметилацетатной или тринитробензоатной, изменяются соотношения как E и Z изомеров полученных продуктов, так и продуктов α и γ -атак. Направление замещения в аллильных ацетатах значительно меняется также в зависимости от изменения природы применяемого медьорганического соединения. Так, если первичные геранил- и нерилацетаты с диметиллитийкупратом дают только продукты нормального замещения без изменения конфигурации двойной связи,



а линалилацетат



приводит к продуктам аномального замещения (A+B) в соотношении A/B 3 : 2, то при применении метилцианлитийкупрата в первых двух случаях получают только продукты аномального замещения—алкены с терминальной винильной группой [393], а при использовании иных купратов процесс становится региоселективным. Выяснилось, что диметиллитийкупрат взаимодействует с циклогексенилацетатом стереоселективно (98%), образуя продукт анти-атаки [394].



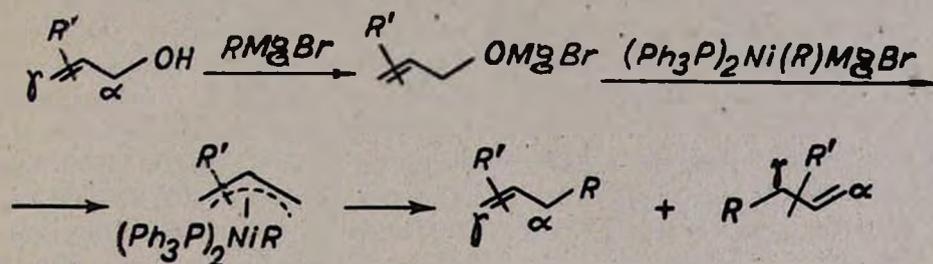
Далее установлено, что соотношение продуктов нормального и аномального замещения равно 1 : 1. Полученные результаты объяснены образованием симметричного аллильного интермедиата (карбокатионного либо радикального характера) [394].

В ряде работ [395—397] сообщается, что в системах, где невозможно образование симметричного интермедиата с комплексами меди, регио- и стереохимия реакций замещения сильно зависит от природы уходящей группы.

Взаимодействие аллильных ацетатов и эфиров с магнийорганическими соединениями в присутствии галогенидов меди в зависимости от природы субстрата протекает либо региоспецифично, либо региоселективно [398—401], однако, оно может протекать и с высокой анти-стереоселективностью [402]. Сообщается, что в процессе нормального замещения сохраняется стереохимия заместителей у двойной связи и в случае γ,γ -дизамещенных аллиловых эфиров реакция становится региоспецифичной—имеет место только α -атака [403]. Особенно важно то

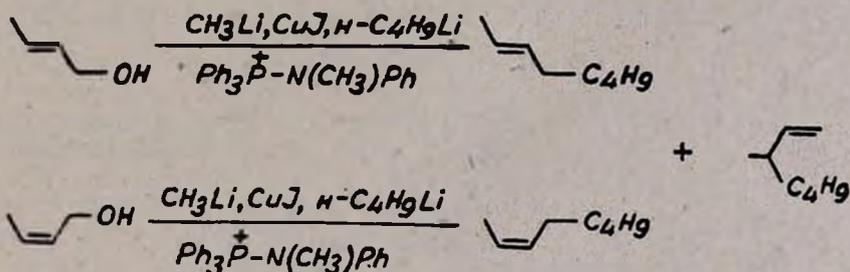
обстоятельство, что в присутствии четыреххлористого титана ацетали кротонового и коричного альдегидов реагируют с алкилмагниорганическими соединениями нормально, а с фенолмагнибромидом аномально [404]. Аналогично последнему протекает процесс, если наряду с реагентом Гриньяра в качестве катализатора используют соли меди [405, 406].

Заслуживает внимания также реакция аллиловых спиртов с магниорганическими соединениями в присутствии комплекса трифенилфосфинникельхлорид в качестве катализатора [407], которая приводит к смеси продуктов нормального и аномального замещения по схеме:



Необходимо отметить, что из α - и β -метилаллиловых спиртов, за исключением некоторых случаев, получают смеси с различным соотношением изомеров [407, 408].

При взаимодействии аллиловых спиртов с литийалкилкупратами в присутствии фосфониевых солей получают продукты замещения с высокой регио- и стереоселективностью [409, 410].

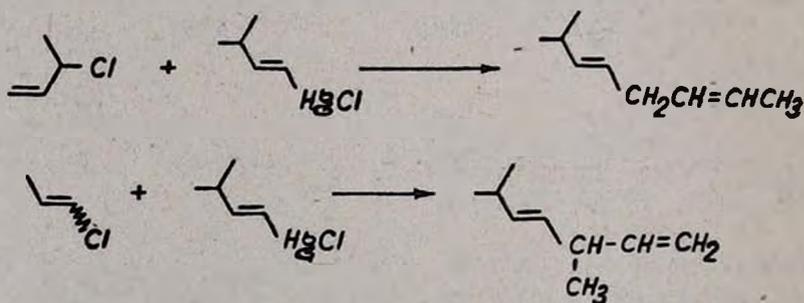


Впоследствии, на примерах производных циклогексена было показано, что процесс, в основном, протекает с анти-атакой [409, 410]. Не менее важно и то обстоятельство, что взаимодействие аллиловых карбинолов с комплексом моноалкилкупрат-фторид бора приводит, в основном, к продуктам аномального замещения [411].

Интересные результаты получены при взаимодействии аммониевых солей, содержащих аллильные группы, с реактивом Гриньяра, показано, что алкилмагнигалогениды реагируют аномально, арилмагнигалогениды—нормально, причем во всех случаях процесс региоспецифичен [412—415]. При использовании же комплекса алкилмагнибромид-тетрахлорэтан в реакциях с аллилацетатами наблюдается противоположная картина [404]. Имеется много аналогичных реакций, протекающих региоселективно [413, 416], причем наличие заместителей (в

случае вторичных и третичных аллиловых спиртов) способствует превращению процесса в аномальный и региоспецифический. Показано, что региоселективность реакций аллиловых тиоэфиров с реагентами Гриньяра сильно зависит от природы используемых растворителей. Так, если замещение проводится в эфире оно, в основном, аномально, в тетрагидрофуране—нормально [417]. Аналогично протекает взаимодействие тозилатов аллиловых спиртов и реагентов Гриньяра в присутствии ацетилацетонатного комплекса меди [418]. Не менее интересно и то обстоятельство, что металлоорганические соединения, в частности, диалкил(диаллил)литийкупраты легко замещают аминную группу в аллилцицинамиламинах, причем процесс региоселективен [419].

В области создания новых углерод-углеродных связей в аллильных системах представляют интерес их реакции с различными нуклеофилами в присутствии комплексов нольвалентного палладия. Несколько лет тому назад эта проблема стала предметом детального обсуждения Троста [420, 421]. Поэтому мы остановимся лишь на ее некоторых общих вопросах. Реакция геранил- и нерилацетатов с карбанионами протекает стереоспецифично, однако она региоселективна [422, 423]. Выяснено, что в определенных условиях процесс может стать региоспецифичным, т. е. протекать только путем аномального замещения [423—425], и, что важно, реакция имеет син-маршрут—в продуктах реакции сохраняется конфигурация исходных ацетатов [426]. При использовании комплексов железа взаимодействие с малонат-ионом приводит к образованию продуктов нормального замещения [427]. Имеются также примеры подобных реакций, где процесс имеет внутримолекулярный характер [428—430]. Наилучшим примером региоспецифичного аномального замещения является взаимодействие аллильных галогенидов с винилртутирхлоридами в присутствии палладийхлорида [431].



Региоспецифично протекает также взаимодействие аллилхлоридов с терминальными ацетиленами, катализируемое также координированными комплексами палладийгалогенидов [432].

Довольно интересны реакции аллильных систем с алкил- или диалкилкупратами [433—442], часто отличающиеся очень высокой стерео- и региоспецифичностью. В этом направлении имеется достаточно большое число работ, которые в последнее время стали предметом особого обсуждения [443].

И наконец, реакции ряда аллильных систем (галогениды, спирты и т. д.) с неорганическими или металлоорганическими реагентами с пе-

реносом гидрид-иона характеризуются интересными регио- и стереохимическими особенностями. Так, часть из них протекает аномально (региоспецифично) с син-атакой [236, 444—448], а часть региоселективно [449, 450]. Не менее важно и то, что ряд реакций региоспецифичного (аномального) восстановления аллиловых эфиров отличается стереоселективностью [451], тогда как в случае соответствующих тозилатов и галогенидов имеет место нормальное региоспецифичное замещение [452—454] со стереоспецифическим ходом. В некоторых случаях замечена и определенная инверсия конфигурации [347]. В литературе имеются также заслуживающие внимания данные относительно реакций аллильных систем с борорганическими соединениями, примечательных стерео- и региохимией [455—457].

* * *

Рассмотрение литературных данных показало, что реакции и реакционная способность аллильных соединений вызывают постоянно возрастающий интерес и трудно переоценить их роль в органической химии. Несомненно, дальнейшие исследования в области химии аллильных систем будут способствовать развитию как синтетической, так и теоретической органической химии. Они не только помогут выявлению интересных теоретических концепций и открытию новых возможностей направленного поиска природных и других ценных соединений, но и останутся удобными моделями для изучения механизмов химических реакций. Мы надеемся, что данный обзор будет стимулировать интерес к химии аллильных систем, следовательно, и способствовать ее дальнейшему развитию.

Л И Т Е Р А Т У Р А

168. F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 281 (1970).
169. C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4462.
170. J. B. Conant, W. R. Kirner, W. R. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 488 (1925).
171. E. D. Hughes, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 603 (1941).
172. F. G. Bordwell, P. E. Sokol, J. D. Spainhour, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2881 (1960).
173. K. Clarke, K. Rothwell, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1885.
174. A. Strötwieser, *Chem. Rev.*, **56**, 571 (1956).
175. I. D. Webb, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 777 (1951).
176. C. Walling, W. Thaler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3877 (1961).
177. L. J. Andrews, R. E. Kepner, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3456 (1948).
178. L. F. Hatch, H. E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5643 (1950).
179. L. F. Hatch, H. E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1037 (1949).
180. L. F. Hatch, L. B. Cordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1093 (1948).
181. L. F. Hatch, K. E. Harwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6002 (1953).
182. L. F. Hatch, T. L. Patton, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2705 (1954).
183. H. A. Smith, W. H. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 95 (1950).
184. A. Kirmann, H. Pourrat, R. Schmitz, E. Saito, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 502.
185. A. Juvala, *Ber.*, **63B**, 1989 (1930).
186. H. Pourrat, R. Schmitz, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 505.
187. L. F. Hatch, L. O. Morgan, W. L. Tweedle, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1826 (1952).
188. R. Schmitz, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 509.

189. R. J. Anderson, P. Ang, B. D. England, V. H. McCann, R. J. McLennan, Aust. J. Chem., 22, 1427 (1969).
190. E. Bergmann, Helv. Chim. Acta, 20, 590 (1937).
191. E. D. Hughes, Trans. Faraday Soc., 34, 185 (1938).
192. R. E. Keepner, S. Weinstein, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 71, 115 (1949).
193. Пат. США 2654787 (1953); C. A., 48, 10048 (1954).
194. W. G. Young, I. D. Webb, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc., 73, 1076 (1951).
195. W. G. Young, R. A. Clement, Sci., 115, 488 (1952).
196. W. G. Young, R. A. Clement, Shih Chun-Hua, J. Am. Chem. Soc., 77, 3061 (1955).
197. P. B. D. De la Mare, E. D. Hughes, C. A. Vernon, Nature, 169, 672 (1952).
198. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1952, 3225.
199. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1952, 3331.
200. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1952, 3628.
201. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1953, 3555.
202. J. Melsenhelmer, J. Link, Ann., 479, 211 (1930).
203. E. R. H. Jones, R. N. Lackey, P. Smith, J. Chem. Soc., 1946, 940.
204. A. H. Пудосук, ЖОХ, 21, 1642 (1951).
205. Пат. США, 2533085 (1950); C. A., 79, 4793 (1951).
206. W. G. Young, I. J. Wilk, J. Am. Chem. Soc., 79, 4793 (1957).
207. J. M. Rule, I. J. Wilk, T. I. Wrigley, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 79, 6529 (1957).
208. A. Fry, Pure Appl. Chem., 8, 409 (1964).
209. D. C. Dittmer, A. F. Marcantonio, Chem. Ind., 1960, 1237.
210. D. C. Dittmer, A. F. Marcantonio, J. Am. Chem. Soc., 86, 621 (1964).
211. A. G. Catchpole, E. D. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 1947, 4.
212. P. B. D. De la Mare, E. D. Hughes, P. C. Merriman, L. Pichat, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1958, 2563.
213. J. A. Pegolotti, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 83, 3258 (1961).
214. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1954, 3679.
215. A. D. George, E. Dooms, N. H. Gromwell, J. Org. Chem., 36, 3918 (1971).
216. F. G. Bordwell, G. A. Paganl, J. Am. Chem. Soc., 97, 118 (1975).
217. F. G. Bordwell, T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc., 97, 123 (1975).
218. F. G. Bordwell, T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc., 97, 127 (1975).
219. F. G. Bordwell, P. F. Wiley, T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc., 97, 132 (1975).
220. W. G. Young, S. H. Sharman, S. Weinstein, J. Am. Chem. Soc., 82, 1376 (1960).
221. R. A. Sneen, Acc. Chem. Res., 6, 46 (1973).
222. R. A. Sneen, W. A. Bradley, J. Am. Chem. Soc., 94, 6975 (1972).
223. R. A. Sneen, P. S. Kay, J. Am. Chem. Soc., 94, 6983 (1972).
224. R. A. Sneen, J. V. Carter, J. Am. Chem. Soc., 94, 6990 (1972).
225. D. J. McLennan, Acc. Chem. Res., 9, 281 (1976).
226. C. Georgoullis, G. Ville, J. Chem. Res. (S), 1978, 248.
227. W. G. Young, I. D. Webb, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc., 73, 1076 (1951).
228. G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc., 75, 4119 (1953).
229. G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc., 78, 4609 (1956).
230. G. Stork, F. H. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 78, 4619 (1956).
231. K. Fukui, H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 39, 2116 (1966).
232. K. Fukui, H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 2018 (1968).
233. K. Fukui, Fortsch. Chem. Forschung, 15, 85 (1970).
234. K. Fukui, Acc. Chem. Res., 4, 57 (1971).
235. K. Fukui, Springer Verlag, Berlin, 1975, p. 58.
236. W. Drenth, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 86, 318 (1967).
237. S. I. Miller, Advan. Phys. Org. Chem., 6, 185 (1968).
238. J. Mathieu, Bull. soc. chim. France, 1973, 807.
239. J. Mathieu, Tetrah., 30, 1753 (1974).
240. C. W. Jefford, A. Sweeney, D. T. Hill, F. Delay, Helv. Chim. Acta, 54, 1691 (1971).
241. C. W. Jefford, U. Burger, Chim. 25, 297 (1971).

242. N. T. Anh, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1968, 1089.
243. C. L. Liotta, Tetrah. Lett., 1975, 523.
244. R. L. Yates, N. D. Eplottis, F. Bernardt, J. Am. Chem. Soc., 97, 6615 (1975).
245. N. D. Eplottis, W. R. Cherry, S. Shalk, R. L. Yates, F. Bernardt, Top. Curr. Chem., 70, 1 (1977).
246. G. Stork, A.-F. Fraft, J. Am. Chem. Soc., 99, 3850, 8373 (1977).
247. A. H. Dobbe, K. H. Overton, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, 722.
248. F. R. Jensen, C. H. Bushweller, Advan. Allcycl. Chem., 3, 139 (1971).
249. Y. Senda, S. Jmalzumi, Tetrah., 30, 3813 (1974).
250. J. Lessard, P. V. M. Tan, R. Martino, J. K. Saunders, Can. J. Chem., 55, 1015 (1977).
251. J. B. Lambert, R. R. Cilkeman, J. Am. Chem. Soc., 98, 4203 (1976).
252. H. L. Goering, R. R. Josephson, J. Am. Chem. Soc., 84, 2779 (1962).
253. H. L. Goering, J. C. Vlazny, J. Am. Chem. Soc., 101, 1801 (1979).
254. E. Toromanoff, Tetrah., 34, 1461 (1978).
255. E. Toromanoff, Tetrah., 34, 1665 (1978).
256. O. Eisenstein, J. Klein, J. M. Lefour, Tetrah., 35, 225 (1979).
257. G. Stork, The Alkaloids, N. Y. Academic Press, 6, Chap. 7 (1960).
258. W. Kirsme, F. Scheldt, H.-J. Vater, J. Am. Chem. Soc., 100, 3945 (1978).
259. R. M. Magid, O. S. Fruchey, J. Am. Chem. Soc., 99, 8368 (1977).
260. R. M. Magid, O. S. Fruchey, J. Am. Chem. Soc., 101, 2107 (1979).
261. T. Oritani, K. H. Overton, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, 454.
262. T. Ikota, B. Ganem, J. Am. Chem. Soc., 100, 351 (1978).
263. B. Ganem, Tetrah., 34, 3353 (1978).
264. J. Martel, E. Toromanoff, J. Mathieu, G. Nominé, Tetrah. Lett., 1972, 1491.
265. J. Martel, A. Bladefont, C. Marie, M. Vivat, E. Toromanoff, J. Buendia, Bull. soc. chim. France, 1978, 131.
266. G. Stork, A. F. Kraft, J. Am. Chem. Soc., 99, 3851 (1977).
267. G. Stork, A. R. Schoofs, J. Am. Chem. Soc., 101, 5081 (1979).
268. S. C. Welch, C. P. Hagan, D. H. White, W. P. Fleming, J. W. Trotter, J. Am. Chem. Soc., 99, 549 (1977).
269. A. G. Schultz, J. Godfrey, E. V. Arnold, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc., 101, 1276 (1979).
270. L. Chiche, J. Coste, H. Christol, F. Plenat, Tetrah. Lett., 1978, 3251.
271. J. J. Uebell, R. F. Milaszewski, R. E. Arif, J. Org. Chem., 42, 585 (1977).
272. D. E. Cane, P. P. N. Murthy, J. Am. Chem. Soc., 99, 8327 (1977).
273. D. E. Cane, R. Iyenger, M.-S. Shiao, J. Am. Chem. Soc., 100, 7122 (1978).
274. D. E. Cane, S. Iyenger, J. Am. Chem. Soc., 101, 3385 (1979).
275. S. Godfredson, J. P. Obrecht, D. Artgont, Chim., 71, 62 (1977).
276. A. M. Jeffrey, H. J. C. Yeh, D. M. Jerina, R. M. DeMarinis, C.-H. Foster, D. E. Piccolo, G. A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc., 96, 6929 (1974).
277. R. K. Hill, M. G. Bock, J. Am. Chem. Soc., 100, 637 (1978).
278. R. K. Hill, G. R. Newkome, J. Am. Chem. Soc., 91, 5893 (1969).
279. D. K. Onderka, H. G. Floss, J. Am. Chem. Soc., 91, 5894 (1969).
280. C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1954, 423.
281. S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, R. Heck, G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 78, 328 (1956).
282. W. G. Young, S. Winstein, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc., 73, 1958 (1951).
283. R. A. Sneed, A. M. Rosenberg, J. Am. Chem. Soc., 73, 900 (1961).
284. S. Winstein, Bull. soc. chim. France, 1951, 55.
285. M. Daudel, Bull. soc. chim. France, 1951, 8.
286. G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955).
287. R. A. Sneed, A. M. Rosenberg, J. Am. Chem. Soc., 83, 895 (1961).
288. А. И. Чернышев, О. В. Полозов, Г. Г. Лисовский, Авт. свид. СССР 174179 (1965); Бюл. изобр., № 17 (1965).
289. Ю. А. Трегер, Р. М. Флид, А. И. Чернышев, О. В. Полозов, Авт. свид. СССР 173225 (1965); Бюлл. изобр. № 15, (1965).

250. *M. Eckert-Maksic, Z. Majerski, S. Boric, D. E. Sunko*, Tetrah., 27, 2119 (1971).
291. *C. E. Castro, N. C. Belser*, J. Agr. Food Chem., 14, 69 (1966).
292. *Е. М. Мокри, Х. Э. Котович, Д. К. Толопо*, Вестник Львовского политехн. ин-та, 1966, № 10, стр. 31.
293. *C. E. Castro, R. Haultin, V. K. Hlonwad, S. Mojč*. J. Am. Chem. Soc., 91, 6464 (1969).
294. *Ю. А. Треггер, Р. М. Флид, Н. А. Воронцов*, Кин. и кат., 7, 448 (1968).
295. *L. J. Brubacher, L. Treindle, R. E. Robertson*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4611 (1968)
296. *Н. М. Морлян, Л. О. Есаян, А. Г. Мурадян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 28, 75 (1975).
297. *Н. М. Морлян, С. М. Габриелян, Л. О. Есаян, Л. О. Ростомян, А. Г. Мурадян, М. К. Мардоян, Ш. О. Баданян*, Авт. свид. СССР 454201 (1974); Бюлл. изобр. 1974, № 47.
298. *R. J. Goodfellow, L. M. Venanzi*, J. Chem. Soc., 1966, 784.
299. *А. Г. Мурадян*, Канд. дисс., Ереван, 1975.
300. *J. V. Nelson, R. T. Iwamoto*, Inorg. Chem., 1, 151 (1962).
301. *J. V. Nelson, R. C. Larson, R. T. Iwamoto*, J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 279 (1961).
302. Фр. пат. 1372967 (1964); С. А., 62, 2742 (1965).
303. *J. K. Kochl*, J. Am. Chem. Soc., 84, 774 (1962).
304. *Р. М. Флид, Ю. А. Треггер*, Кин. и кат., 8, 218 (1967).
305. *J. G. Jewett, R. P. Dunlop*, J. Am. Chem. Soc., 90, 809 (1968)
306. *G. Valkanas, E. S. Waight, M. Weinstock*, J. Chem. Soc., 1963, 4248.
307. *Р. В. Вузгерт, Р. В. Сендега*, Реакцион. способность орг. соед., Тарту, 5, 362 (1968).
308. *B. Savill*, J. Chem. Soc., 1962, 4062.
309. *H. L. Goering, M. M. Pombe, K. D. McMichael*, J. Am. Chem. Soc., 85, 965 (1963).
310. *W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman, A. D. Scott*, J. Chem. Soc., 1937, 1252.
311. *S. H. Sharman, F. I. Caserio, R. F. Nystrom, J. C. Leak, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., 80, 5965 (1958).
312. *J. A. Pegolotti, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., 83, 3251 (1961).
313. *H. L. Goering, J. P. Blahchard*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5405 (1954).
314. *P. E. Ireland, T. I. Wrigley, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., 80, 4604 (1958).
315. *R. E. Ireland, T. I. Wrigley, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., 81, 2813 (1959).
316. *W. G. Young, R. E. Ireland, T. I. Wrigley, C. W. Shoppee, B. D. Agasha, G. H. R. Summers*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1452 (1959).
317. *H. B. Henbest, R. A. L. Wilson*, J. Chem. Soc., 1956, 3289.
318. *E. A. Braude, W. F. Forbes*, J. Chem. Soc., 1951, 1755.
319. *B. F. Hatch, S. S. Nesbitt*, J. Am. Chem. Soc., 73, 358 (1951).
320. *R. T. Arnold, W. W. Lee*, J. Am. Chem. Soc., 75, 5396 (1953).
321. *F. F. Caserio, G. E. Dennis, R. H. DeWolfe, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., 77, 4182 (1955); 83, 3258 (1961).
322. *K. L. Oliver, W. G. Young*, J. Am. Chem. Soc., 81, 5811 (1959).
323. *P. B. D. De la Mars, C. A. Vernon*, J. Chem. Soc., 1954, 2504.
324. *M. Andrac, Ch. Prevost*, Bull. soc. chim. France, 1964, 2284.
325. *L. Mignac-Grolzeleau, Ph. Mignac, Ch. Prevost*, Compt. Rend., 260, 1442 (1965).
326. *W. G. Young, F. F. Caserio, Jr. D. D. Branden*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6163 (1960).
327. *E. Melendez, M. del C. Prado*, Bull. soc. chim. France, 1974, 632.
328. *H. L. Goering, T. D. Nevitt, E. F. Silversmith*, J. Am. Chem. Soc., 77, 4042 (1955).
329. *R. M. Magid, J.-G. Welch*, J. Am. Chem. Soc., 88, 5681 (1966).
330. *R. M. Magid, J.-G. Welch*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5211 (1968).
331. *E. Grovenstein, S. Chandra, C. E. Cullum, E. Davies*, J. Am. Chem. Soc., 88, 1275 (1966).

332. *W. S. Johnson, T. Li, C. A. Harbert, W. R. Bartlett, R. Herrin, B. Staskum, D. H. Rich*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4461 (1970).
333. *B. M. Trost, T. F. Faber, J. B. Alper*, *Tetrah. Lett.*, 1976, 3857.
334. *J. A. Katzenellenbogen, A. L. Crumrine*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4925 (1976).
335. *R. M. Coates, D. A. Ley, P. L. Cavender*, *J. Org. Chem.*, **43**, 4915 (1978).
336. *E. J. Corey, D. E. Cane, L. Libit*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7016 (1971).
337. *D. F. Taber*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3513 (1977).
338. *P. A. Grieco, Y. Masaki*, *J. Org. Chem.*, **39**, 2135 (1974).
339. *A. G. Anderson Jr., N. E. T. Owen, F. J. Freener, D. Erickson*, *Synthes.*, 1976, 398.
340. *E. W. Collington, A. I. Meyers*, *J. Org. Chem.*, **36**, 3044 (1971).
341. *A. I. Meyers, D. W. Collington*, *Tetrah.*, **27**, 5979 (1971).
342. *C. Georgoullis, J. Ville*, *Bull. soc. chim. France*, 1975, 607.
343. *S. G. Cristol, C. S. Henda*, *Tetrah. Lett.*, 1976, 3681.
344. *G. Stork, P. A. Grieco, M. Greyson*, *Tetrah. Lett.*, 1969, 1393.
345. *C. Chult, G. Cahiez, J. Normant, J. Villieras*, *Tetrah.*, **32**, 1675 (1976).
346. *Y. Bensimon, E. Ucciani*, *Compt. Rend.*, **271**, 683 (1973).
347. *S. G. Levine, B. Gopalkrishnan*, *Tetrah. Lett.*, 1979, 699.
348. *S. Czernecki, C. Georgoullis*, *Bull. soc. chim. France*, 1975, 405.
349. *E. J. Corey, C. U. Kim, M. Takada*, *Tetrah. Lett.*, 1972, 4339.
350. *F. Beilesia, R. Grandl, G. M. Pagnoni, R. Trave*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1979, 851.
351. *A. Sakurai, T. Hayashi, I. Hori, Y. Jindo, T. Oishi*, *Synthes.*, 1978, 370.
352. *E. I. Synder*, *J. Org. Chem.*, **37**, 1466 (1972).
353. *E. H. Axelrod, G. M. Milne, E. E. van Tamelen*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2139 (1970).
354. *G. Stork, M. E. Jung, E. Colvin, Y. Noel*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3684 (1974).
355. *J. K. Kim, M. C. Caserio*, *J. Org. Chem.*, **44**, 1897 (1979).
356. *F. Delay, G. Ohloff*, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 369 (1979).
357. *H. L. Goering, S. L. Trenbeath*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5016 (1978).
358. *J. Cristols, R. M. Strom, D. P. Stull*, *J. Org. Chem.*, **43**, 1150 (1978).
359. *P. Stephenson, G. Solladié, H. S. Mosher*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4184 (1972).
360. *R. M. Magid, O. S. Fruchey, W. L. Johnson*, *Tetrah. Lett.*, 1977, 29.9.
361. *R. M. Magid, O. S. Fruchey, W. L. Johnson, T. G. Allen*, *J. Org. Chem.*, **44**, 359 (1979).
362. *C. D. Poulter, H. C. Rilling*, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 307 (1978)
363. *K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2019 (1949).
364. *S. J. Cristol, W. C. Overhults, J. S. Meek*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 813 (1951).
365. *S. Czernecki, B. Georgoullis, B. Gross, C. Prevost*, *Bull. soc. chim. France*, 1968, 3713.
366. *S. Wanzonek, B. J. Studnicka, A. R. Zigman*, *J. Org. Chem.*, **34**, 1316 (1969).
367. *R. G. Cough, J. A. Dixon*, *J. Org. Chem.*, **33**, 2148 (1968).
368. *S. D. Barker, R. K. Norrfs*, *Tetrah. Lett.*, 1979, 973.
369. *E. Grovenstein Jr., A. B. Cottingham*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1881 (1977).
370. *R. M. Magid, R. D. Gandour*, *J. Org. Chem.*, **35**, 269 (1970).
371. *R. M. Magid, C. E. Nieh, R. D. Gandour*, *J. Org. Chem.*, **36**, 2099 (1971).
372. *R. M. Magid, C. E. Nieh*, *J. Org. Chem.*, **36**, 2105 (1971).
373. *P. R. Jones, T. F. O. Lim*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2013 (1977).
374. *B. S. Pitzele, J. S. Baran, D. H. Steinman*, *J. Org. Chem.*, **40**, 269 (1975).
375. *C. C. Shen, C. Ainsworth*, *Tetrah. Lett.*, 1979, 83.
376. *G. L. van Mourik, H. J. J. Pabon*, *Tetrah. Lett.*, 1978, 2705.
377. *A. Alexakis, G. Cahiez, J. F. Normant*, *Tetrah. Lett.*, 1978, 2027.
378. *N. Miyauro, M. Itoh, A. Suzuki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 2199 (1977).
379. *K. Maruyama, Y. Yamamoto*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8368 (1977).
380. *J. A. Katzenellenbogen, R. S. Lenox*, *J. Org. Chem.*, **38**, 326 (1973).
381. *J. F. Biellman, J. B. Ducep*, *Tetrah.*, **27**, 5861 (1971).
382. *P. M. Alkani, J. F. Biellman, S. Dube, J. J. Vicens*, *Tetrah. Lett.*, 1974, 2665.
383. *K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7926 (1973).
384. *Y. Yamamoto, K. Maruyama*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6282 (1978).

385. *Y. Yamamoto, G. Yatagal, K. Maruyama*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, 157.
386. *C. B. Chapleo, M. A. W. Finch, T. V. Lee, S. M. Roberts, R. F. Newton*, Chem. Commun., 1979, 676.
387. *M. A. W. Finch, T. V. Lee, S. M. Roberts, R. F. Newton*, Chem. Commun., 1979, 677.
388. *C. B. Chapleo, S. M. Roberts, R. F. Newton*, Chem. Commun., 1979, 680.
389. *P. Rona, L. Tokes, J. Tremble, P. Crabbe*, Chem. Commun., 1969, 43.
390. *P. Crabbe, J.-M. Dollat, J. Callina, J.-L. Luche, E. Velarde, M. L. Maddox, L. Tokes*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1978, 730.
391. *R. J. Anderson, C. A. Hendrick, J. B. Siddall*, J. Am. Chem. Soc., 92, 735 (1970).
392. *R. J. Anderson, C. A. Hendrick, J. B. Siddall, R. Zurfluh*, J. Am. Chem. Soc., 94, 5379 (1972).
393. *J. Levisales, M. Rudler-Chauvin, H. Rudler*, Organomet. Chem., 136, 103 (1977).
394. *H. L. Goering, V. D. Singleton Jr.*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7854 (1976).
395. *A. Kreft*, Tetrah. Lett., 1977, 1035.
396. *B. M. Trost, Y. Tanigawa*, J. Am. Chem. Soc., 101, 4413 (1979).
397. *C. Gallina, P. G. Clattant*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1035 (1979).
398. *J. F. Normant*, Pure Appl. Chem., 50, 709 (1978).
399. *A. Claesson, I. Tamnefors, I.-I. Olsson*, Tetrah. Lett., 1975, 1509.
400. *A. Claesson, C. Sahlberg*, Tetrah. Lett., 1978, 5049.
401. *A. Claesson, C. Sahlberg*, J. Organomet. Chem., 129, 355 (1979).
402. *A. Claesson, L.-I. Olsson*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, 621.
403. *J. F. Normant, A. Commerson, Y. Gendrau, M. Bourgain, J. Villieras*, Bull. soc. chim. France, 1979, 309.
404. *T. Mukaiyama, H. Ishikawa*, Chem. Lett., 1974, 1077.
405. *Y. Gendrau, J. F. Normant*, Bull. Soc. Chim. France, 1979, 305.
406. *Y. Gendrau, J. F. Normant*, Tetrah., 35, 1517 (1979).
407. *C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Rousst, G.-P. Swierczewski*, J. Organomet. Chem., 127, 371 (1977).
408. *B. L. Buckwalter, I. R. Burfitt, H. Felkin, M. Jolle-Goodket, K. Nacmura, F. Salomon, E. Wenkert, P. W. Wovkullch*, J. Am. Chem. Soc., 100, 6445 (1978).
409. *Y. Tanigawa, H. Kanamuru, A. Sonoda, S.-I. Murahashi*, J. Am. Chem. Soc., 99, 2361 (1977).
410. *Y. Tanigawa, H. Ohta, A. Sonoda, S. I. Murahashi*, J. Am. Chem. Soc., 100, 4610 (1978).
411. *Y. Yamamoto, K. Maruyama*, J. Organomet. Chem., 156, 9 (1978).
412. *T. Mukaiyama, M. Imaoka, T. Izawa*, Chem. Lett., 1977, 1257.
413. *T. Mukaiyama*, Chem. Lett., 1978, 699.
414. *T. Mukaiyama*, Pure Appl. Chem., 51, 1337 (1979).
415. *T. Mukaiyama*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 707 (1979).
416. *P. E. Ziegler, C. J. Tam*, J. Org. Chem., 44, 3428 (1979).
417. *V. Calo, L. Lopez, G. Marchese, G. Pesce*, Tetrah. Lett., 1979, 3873.
418. *M. Julla, A. Rightini, J.-N. Verpeaux*, Tetrah. Lett., 1978, 3873.
419. *P. Müller, T. M. Phoung*, Tetrah. Lett., 1978, 4727.
420. *B. M. Trost*, Tetrah., 33, 2615 (1977).
421. *B. M. Trost*, Pure Appl. Chem., 51, 787 (1979).
422. *B. M. Trost, T. R. Verhoven*, J. Org. Chem., 41, 3215 (1976).
423. *B. M. Trost, E. Kelen*, J. Am. Chem. Soc., 100, 7779 (1978).
424. *B. M. Trost, F. W. Gowland*, J. Org. Chem., 44, 3448 (1979).
425. *B. M. Trost, E. Kelen*, J. Org. Chem. Soc., 44, 3451 (1979).
426. *B. M. Trost, T. R. Verhoeven, J. M. Fortunak*, Tetrah. Lett., 1979, 2301.
427. *J. L. Rouston, J. Y. Mèrou, F. Houllhan*, Tetrah. Lett., 1979, 3721.
428. *B. M. Trost, S. A. Godhlesco, J. A. Boullietire*, J. Org. Chem., 44, 2052 (1979).
429. *B. M. Trost, T. R. Verhoeven*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1595 (1979).
430. *L. E. Overman, F. M. Knoll*, Tetrah. Lett., 1969, 321.
431. *R. C. Larock, J. C. Bernhardt, R. J. Driggs*, Organomet. Chem., 156, 45 (1978).

432. K. Kaneda, T. Uchiyawa, H. Fujitwara, T. Imanake, S. Teranishi, J. Org. Chem. 44, 55 (1979).
433. R. W. Herr, C.-R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 92, 4979 (1970).
434. R. J. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 92, 4979 (1970).
435. D. M. Wieland, C.-R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 93, 3047 (1971).
436. J. Starosick, J. Am. Chem. Soc., 93, 3046 (1971).
437. C.-R. Foster, G. A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc., 93, 3831 (1971).
438. J. P. Marino, J. S. Farina, J. Org. Chem., 41, 3213 (1976).
439. J. P. Marino, D. M. Floyd, Tetrah. Lett., 1979, 675.
440. W. C. Still, Tetrah. Lett., 1976, 2115.
441. C. Cahiez, H. Alexakis, J. F. Normant, Synthes., 1978, 528.
442. J. P. Marino, N. Hatanaka, J. Org. Chem., 44, 4467 (1979).
443. J. F. Normant, A. Alexakis, Synthes., 1981, 841.
444. C. W. Jefford, S. N. Mahaja, J. Grunsher, Tetrah., 24, 2921 (1968).
445. B. W. Jefford, A. Sweeny, F. Delay, Helv. Chim. Acta, 55, 2214 (1972).
446. S. Y.-K. Tam, B. Fraser-Reid, Tetrah. Lett., 1973, 4897.
447. B. Fraser-Reid, S. Y.-K. Tam, B. Redatus, Can. J. Chem., 53, 2005 (1975).
448. M. B. Yunker, B. Fraser-Reid, Can. J. Chem., 54, 3986 (1976).
449. W. T. Bordan, M. Scott, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 381.
450. I. A. Cunningham, K.-H. Overton, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1974, 2458.
451. H. Ishikawa, T. M. Makatyama, Chem. Lett., 1976, 737.
452. R. I. Parry, M. G. Kunitani, J. Am. Chem. Soc., 98, 4024 (1976).
453. J. E. Nordlander, P. O. Owaor, J. E. Haky, J. Am. Chem. Soc., 101, 1288 (1979).
454. M. Bellarmine, M. Orphanopoulos, I.-M. Stephensen, J. Org. Chem., 44, 2936 (1979).
455. Y. Yamamoto, H. Tol, S.-I. Murahashi, I. Moritani, J. Am. Chem. Soc., 97, 2558 (1975).
456. R. Chaabouni, R. Laurent, R. Marquet, Tetrah. Lett., 1976, 757.
457. M. Zaldlevitz, A. Uzurewicz, R. Sarnowski, Synthes., 1979, 62.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 577—582 (1985 г.)

УДК 547.461.5+547.812

ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРО- ПИРАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1985

Изучено окисление некоторых производных тетрагидропирана азотной кислотой. Найдено, что при этом с высокими выходами образуются глутаровые кислоты с различными заместителями, в частности 3-гидрокси-3-метилглутаровая кислота—важный биохимический препарат. Показано, что деацелирование диметилового эфира 3-ацетоксн-3-метилглутаровой кислоты протекает стереоспецифично.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

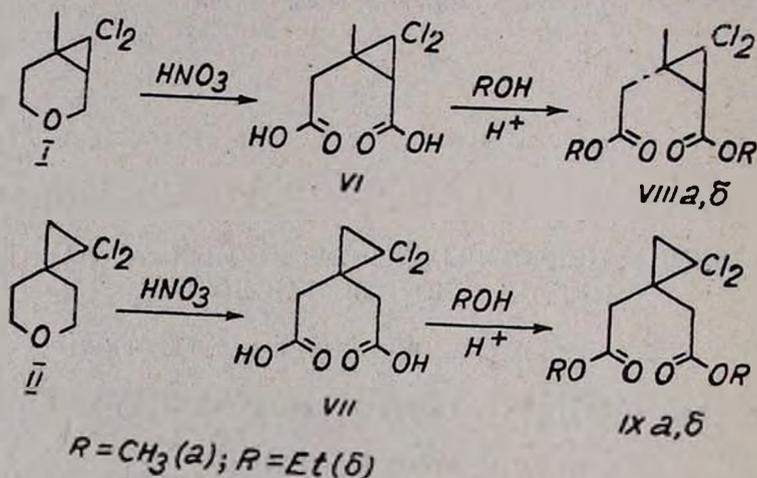
Одним из эффективных методов синтеза двухосновных кислот является окисление различных циклических соединений азотной кислотой [1]. В эту реакцию, помимо карбоциклических, легко вовлекаются гетероциклические соединения, особенно производные тетрагидрофурана

[2]. Некоторые данные имеются и об окислении гидрированных производных пирана. Так, Степ показал, что 4-хлортetraгидропиран при окислении азотной кислотой превращается в 3-хлорглутаровую кислоту с выходом 55% [3]. По данным Макина и сотр., окисление 2,6-диэтокси-3-хлортetraгидропирана азотной кислотой приводит к 2-хлорглутаровой кислоте с выходом 60% [4].

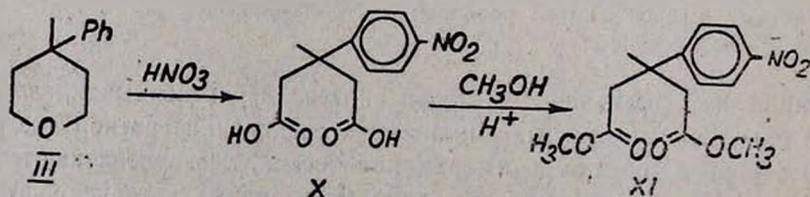
Аналитический разбор этих данных и ретросинтетический подход к синтезу ряда производных glutаровой кислоты показали, что систематическое исследование по окислению некоторых тетрагидропиранов может открыть удобный и простой путь к синтезу такого важного биохимического препарата как 3-гидрокси-3-метилglutarовая кислота, являющаяся промежуточным соединением для биохимического синтеза важного биосинтетического интермедиата—мевалоновой кислоты (фактор роста молочнокислого брожения).

В рамках этой программы нами было изучено окисление 4-метил-3,4(дихлорметилен)-(I), 4,4-(α,α -дихлорэтилен)-(II), 4-метил-4-фенил-(III), 4-гидрокси-4-метил-(IV) и 4-гидрокси-2,4-диметилтетрагидропиранов (V).

Показано, что I и II при 40—80° легко окисляются 50% азотной кислотой с сохранением углеродного скелета, образуя с высокими выходами 3-метил-2,3-(дихлорметилен)-(VI) и 3,3-(α,α -дихлорэтилен)glutarовые кислоты (VII). Последние легко образуют сложные эфиры VIII и IX с выходами 60—90%.

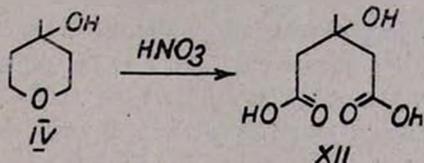


Окисление 4-метил-4-фенилтetraгидропирана (III) сопровождается нитрованием бензольного кольца с образованием 3-метил-3-(4'-нитрофенил)glutarовой кислоты (X). Получен ее диметилловый эфир XI.

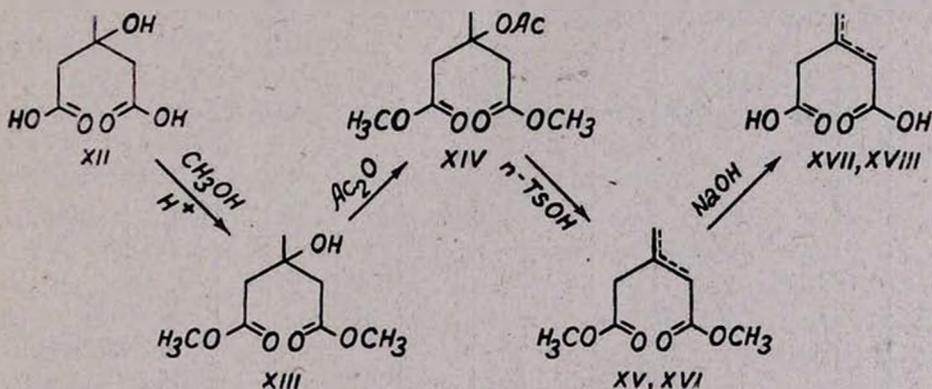


На выход полученных глутаровых кислот сильно влияют концентрация азотной кислоты и температура. Так, при низких концентрациях (<40%) и температуре (<30°) окисление почти не идет, а при высоких концентрациях (>70%) и температуре (>80°) сопровождается деструкцией.

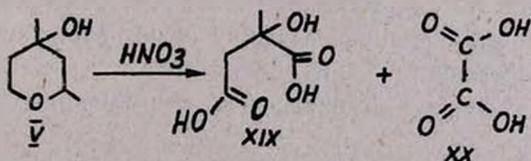
С учетом вышеизложенного был подвергнут окислению 4-гидрокси-4-метилтетрагидропиран (IV). При этом с выходом 90% была получена 3-гидрокси-3-метилглутаровая кислота (XII).



Опасения легкого отщепления гидроксильной группы в кислоте XII не оправдались. Более того, XII не дегидратируется даже при кипячении в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Для отщепления воды с целью получения ненасыщенной дикислоты XII был превращен в диметилвый эфир 3-ацетокси-3-метилглутаровой кислоты (XIV) и последний подвергнут деацилированию в присутствии *n*-толуолсульфокислоты при 100—110°. В результате реакции образуется смесь сложных эфиров непредельных кислот XV и XVI в соотношении 3 : 2 (ПМР), соответственно. Щелочной гидролиз этой смеси приводит к смеси непредельных кислот XVII, XVIII, причем соотношение изомеров при этом не изменяется. 2-Метил-1-пропен-1,3-дикарбоновая кислота (XVII) и ее диметилвый эфир XV образуются в виде смеси Z (50%) и E (50%) изомеров (ПМР).



В отличие от вышеприведенных примеров несколько своеобразно ведет себя 4-гидрокси-2,4-диметилтетрагидропиран (V). Окисление его приводит к фрагментации с образованием лимонно-яблочной (XIX) и щавелевой (XX) кислот.



Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20, ПМР спектр—на «Рег-kip-Elmer-12B» с рабочей частотой 60 МГц с внутренним стандартом ТМС.

Общая методика окисления замещенных тетрагидропиранов азотной кислотой. 130 г (01 моля) 50% азотной кислоты нагревают до 55—60°, прибавляют несколько капель замещенного тетрагидропирана. Начинается выделение окислов азота. Реакционную массу охлаждают до 35—40° и при этой температуре прибавляют остальное количество (0,1 моля) замещенного тетрагидропирана. Температуру постепенно доводят до 80° и перемешивают еще 7 ч. Отгоняют основную часть азотной кислоты, к остатку добавляют 50 мл воды и снова отгоняют. Отфильтровывают выпавшие кристаллы, перекристаллизовывают из воды и сушат. В ИК спектрах полученных кислот VI, VII, X и XII обнаружены полосы поглощения, характерные для карбонильной (1700 см⁻¹) и гидроксильной (3100—3600 см⁻¹) групп. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Замещенные глутаровые кислоты VI, VII, X, XII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %				ПМР спектр, δ , м, д.: (в воде)
			С	Н	Cl	N	С	Н	Cl	N	
VI	94,5	198	37,18	3,69	31,00		37,00	3,52	31,27		1,12 с (3Н, СН), 1,91 с (1Н, СН), 2,63 с (2Н, СН ₂)
VII	90	203	37,20	3,62	31,50		37,00	3,52	31,27		1,05 с (2Н, СН ₂), 2,37 с (4Н, СН ₂ ССН ₂)
X	50	130—132	53,93	4,86		5,24	53,99	4,35		5,17	1,62 с (3Н, СН ₂), 2,9 с (4Н, СН ₂ ССН ₂), 7,7 д (2Н, =СНС=СН), 8,2 д (2Н, =СНС=СН)
XII	86	109*									1,11 с (3Н, СН ₂), 2,48 с (4Н, СН ₂ ССН ₂)

* Лит. данные 110—111° [5].

Общая методика получения сложных эфиров. Смесь 0,02 моля дикислоты, 50 мл спирта и 0,1 мл серной кислоты кипятят 7 ч. Отгоняют большую часть спирта, добавляют 20 мл воды, нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку сушат сульфатом натрия, отгоняют эфир и перегонкой в вакууме получают сложные эфиры VIII, IX и XI. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Эфиры замещенных глутаровых кислот VIII, IX, XI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
VIIIa	62	125—126/4	1,4750	1,2906	42,50	5,00	28,00		42,35	4,70	27,84	
VIIIб	76	138 3	1,4875	1,2142	46,00	5,60	25,45		46,64	5,65	25,09	
IXa	65	119—120/3	1,4795	1,3101	42,20	4,90	28,00		42,35	4,70	27,84	
IXб	90	138—140/3	1,4710	1,2289	46,20	5,24	25,00		46,64	5,65	25,09	
XI	87	186—188/1	1,5300	1,2372	57,35	5,80		4,95	56,90	5,72		4,74

Диметилловый эфир 3-ацетокси-3-метилглутаровой кислоты (XIV). Смесь 5 г (0,026 моля) диметиллового эфира 3-гидрокси-3-метилглутаровой кислоты (XIII) [6] и 20 мл уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником 7 ч. Отгоняют уксусную кислоту и уксусный ангидрид и перегонкой выделяют 5,9 г (98%) XIV, т. кип. 119—120°/4 мм, n_D^{20} 1,4390, d_4^{20} 1,1516. Найдено %: C 52,00, H 7,00. $C_{10}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 51,72; H 7,00. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,55 с (3H, CH_3), 1,9 с (3H, $COCH_3$), 3,0 с (4H, CH_2CCH_2), 3,65 с (6H, OCH_3).

*Взаимодействие XIV с *p*-толуолсульфокислотой.* 3 г (0,013 моля) XIV и 0,5 г *p*-толуолсульфокислоты нагревают 30 мин при 90—100°. Отгоняют образовавшуюся уксусную кислоту и перегонкой выделяют 2 г (91%) смеси XV, XVI, перегнавшейся при 74—82°/2 мм. Найдено %: C 55,65; H 7,00. $C_8H_{12}O_4$. Вычислено %: C 55,80; H 6,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 980, 1640, 1660, 3100 (C=C), 1720, 1750 (CO). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,9 д (CH_3 , $J=1,4$ Гц), 2,12 д (CH_3 , $J=1,3$ Гц), 3,12 уш. с (OCH_3), 5,02 уш. с ($CH_2=$, XV), 5,68—5,86 м ($CH=$, XVI).

Гидролиз смеси XV, XVI. Смесь 6 г (0,038 моля) смеси диэфиров XV, XVI и 4 г (0,1 моля) 20% едкого натра перемешивают при 45—50° 7 ч. Экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют соляной кислотой, отгоняют воду досуха и выпавшую кристаллическую массу промывают ацетоном. Ацетоновую вытяжку сушат сульфатом натрия и после отгонки ацетона получают 4,3 г (80%) смеси непредельных кислот XVII, XVIII, т. пл. 100—101°. Найдено %: C 48,80; H 5,73. $C_8H_8O_4$. Вычислено %: C 48,61; H 5,55. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630, 1650 (C=C), 1690, 1720 (CO), 3100—3400 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,3 д (CH_3), 1,52 д (CH_3), 2,67 уш. с (CH_2), 4,55 м ($CH_2=$), 5,32 м ($CH=$).

Взаимодействие 4-гидрокси-2,4-диметилтетрагидропирана V с азотной кислотой. Аналогично вышеприведенной методике окисления, из 20 г (0,15 моля) V и 200 г (1,5 моля) 50% азотной кислоты получают кристаллическую массу, после промывки которой *изо*-амилацетатом получают 12 г (61%) лимонно-яблочной кислоты, т. пл. 107—108° (из воды) [7]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,1 с (3H, CH_3), 2,41 д (2H, CH_2). Отгоняют *изо*-амилацетат и получают 4,2 г (31%) щавелевой кислоты, т. пл. 189—190° (из воды) [8], которая не дает депрессии в смеси с известным образцом.

ՏԻՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ
ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ Լ Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տետրահիդրոպիրանի մի քանի ածանցյալների օքսիդացումն ազոտական թթվով: Պարզված է, որ օքսիդացման հետևանքով բարձր ելքերով ստացվում են տեղակալված գլուտարաթթուներ, մասնավորապես կտրելոր կենսաքիմիական պրեպարատ հանդիսացող 3-հիդրօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթուն:

Տույց է տրված, որ 3-ացետօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթվի դիմեթիլեթերի դեօացիլացումն ընթանում է ոչ ռեգիոսպեցիֆիկ:

OXIDATION OF SOME TETRAHYDROPYRAN DERIVATIVES
WITH NITRIC ACID

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

The oxidation of some tetrahydropyran derivatives with nitric acid has been studied. It has been demonstrated that as the result of oxidation substituted glutaric acids, particularly the important biochemical preparation 3-hydroxy-3-methylglutaric acid, are obtained in high yields. It has been shown also that the deacylation of dimethyl 3-acetoxy-3-methyl-glutarate is not regioselective.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. ФРГ 1238000; РЖХ, 1981, 2Н17П.
2. Пат. ФРГ 867688; [С. А., 48, 11487 е (1954).
3. P. R. Stapp, C. A. Drake, J. Org. Chem., 36, 522 (1971).
4. С. М. Макии, Л. И. Помогаев, С. М. Габриелян, Н. М. Морлян, Основной органический синтез и нефтехимия, вып. 10, Межвузовский сб. научных трудов, Ярославль, 1978.
5. R. Tschesche, H. Machleidt, Ann., 631, 61 (1960).
6. H. J. Klosterman, F. Smith, J. Am. Chem. Soc., 76, 1229 (1954).
7. J. B. Wilkes, G. Wall, J. Org. Chem., 45, 247 (1980).
8. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. 3, стр. 322.

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 582—590 (1985 г.)

УДК 547241

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ФОСФИНОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. В. САЯДЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 85

Установлено, что дифенилфосфин может быть успешно алкилирован галондными алкилами в двухфазной каталитической системе в присутствии катамина АБ с образованием соответствующих третичных фосфинов с выходами 80—90%. Осуществлено

алкилирование дифенилфосфина галоидными аллилами как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде, приведшее к дифенил-2-алкенилфосфинам с высокими выходами. Дифенил-2-алкенилфосфины получены также с применением в качестве алкилирующих агентов 1,3-диенов как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде.

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

Фосфины находят применение в синтезе четвертичных солей фосфония, представляющих интерес в качестве антипиренов, катализаторов межфазного переноса и т. д., а также как лиганды в составе гомогенных катализаторов на основе переходных металлов.

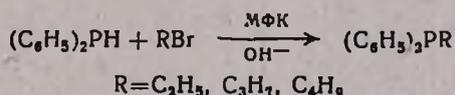
Широкому использованию этого класса соединений до последнего времени препятствовало отсутствие доступных способов их получения. Синтез фосфинов был связан в основном с применением щелочных металлов или магнийорганических соединений.

Нами в 1981 г. [1] был разработан удобный способ получения третичных фосфинов, основанный на достижениях межфазного катализа. Было установлено, что дифенилфосфин успешно алкилируется галогенидами аллильного типа в водно-щелочной среде в присутствии органического растворителя и каталитических количеств катамина АБ с образованием соответствующих дифенил-2-алкенилфосфинов с хорошими выходами. В качестве алкилирующих соединений в этой реакции были использованы также винилацетиленовые углеводороды [2].

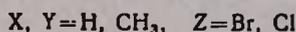
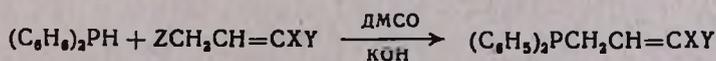
Несколько позже Кабачником и Цветковым [3] был разработан еще один удобный способ алкилирования фосфинов с проведением реакции в суперосновной среде, также исключающий применение щелочных металлов. В качестве алкилирующих агентов авторами использованы насыщенные галогениды.

В настоящей работе нами проведено сопоставление этих двух способов в синтезе как насыщенных фосфинов, так и фосфинов с аллильными группами.

Исследования показали, что насыщенные галогениды могут быть также успешно использованы для алкилирования дифенилфосфина в двухфазной каталитической системе. Выходы дифенилэтил-, дифенилпропил- и дифенилбутилфосфинов в водно-щелочной среде в присутствии катамина АБ составили 80, 89 и 84 %, соответственно, не отличаясь заметным образом от выходов, полученных при алкилировании дифенилфосфина этими же галогенидами в суперосновной среде [3].

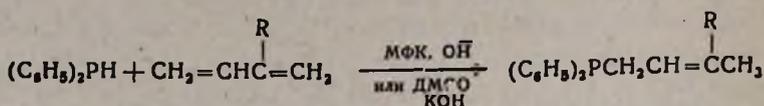


Опыты по алкилированию дифенилфосфина бромистыми аллилом, кротилом и хлористым γ,γ-диметилаллилом в суперосновной среде привели к продуктам алкилирования с примерно такими же выходами, как и в межфазных условиях, т. е. здесь также не наблюдалось преимущества одного способа перед другим.



Дифенилкротил- и дифенил- γ,γ -диметилаллилфосфины были получены нами также в условиях межфазного катализа, исходя не из галогенидов, а из их предшественников—1,3-диенов. Взаимодействие дифенилфосфина с 1,3-бутадиеном в водно-щелочной среде в присутствии тетрагидрофурана и каталитических количеств катамина АБ привело к дифенилкротилфосфину с выходом 60%, а с изопреном—к дифенил- γ,γ -диметилаллилфосфину с выходом 51%.

Значительно большие выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина 1,3-диенами (82 и 80%) были получены при проведении реакции в суперосновной среде. Реакцию можно представить как 1,4-присоединение согласно схеме:



В настоящей работе нами изучено также влияние различных факторов (природы катализатора и растворителя, продолжительности реакции, температуры) на алкилирование дифенилфосфина галоидными алкилами и аллилами как в межфазных условиях, так и в суперосновной среде.

Результаты опытов по изучению влияния температуры на выходы продуктов алкилирования приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что наилучшие выходы целевых продуктов получаются при 60—65° в условиях межфазного катализа и при 25—30° в суперосновной среде. Дальнейшее повышение температуры приводит к осмолению продуктов или существенно не влияет на их выходы.

Таблица 1

Влияние температуры на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галоидными алкилами и аллилами при эквимольном соотношении реагентов

Т, °С	Выходы продуктов, %								
	межфазный катализ*						суперосновная среда**		
	этил-бромид	пропил-бромид	бутил-бромид	аллил-бромид	кротил-бромид	γ,γ -диметилаллил-хлорид	аллил-бромид	кротил-бромид	γ,γ -диметилаллил-хлорид
20—25	65	66	65	49	47	47	87	83	85
40—45	67	69	69	53	56	50	48	51	59
60—65	80	89	84	84	84	87	42	49	57
70—90	80	89	84	74	73	72	—	—	—

* Катализатор—катамин АБ (10 мол. %), органический растворитель—тетрагидрофуран, продолжительность реакции 3 ч.

** Продолжительность реакции 1 ч.

Как видно из табл. 2, увеличение продолжительности реакции также сопровождается повышением выходов продуктов, достигающих максимальных значений в условиях межфазного катализа при оптимальной температуре 60—65° в течение 3 ч, в суперосновной среде—при 25—30° в течение 1 ч.

В табл. 3 приведены результаты исследований по влиянию природы катализатора на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галогенидами аллильного типа при найденных оптимальных температуре и продолжительности реакции. Там же приведены результаты опытов в отсутствие катализатора. Из таблицы видно, что наилучшим из примененных катализаторов является катамин АБ (C_{10-18} -алкилдиметилбензиламмоний хлористый). Выходы, полученные с хлористым триэтилбензиламмонием (ТЭБА), не отличаются заметным образом от выходов без катализатора. Краун-эфир «Корона 6—18» оказывает отрицательное влияние на реакцию.

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галогенными алкилами и аллилами при 60—65° в условиях межфазного катализа и 25—30° в суперосновной среде*

		Алкилирующий агент	Продолжительность реакции, ч						
			0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
Выходы продуктов, %	межфазный катализ	этилбромид	58	65	—	73	—	80	—
		пропилбромид	58	63	—	77	—	89	—
		бутилбромид	62	65	—	79	—	84	—
		аллилбромид	55	58	60	67	73	84	79
		кротилбромид	48	60	67	71	77	84	81
		γ,γ-диметилаллилхлорид	55	57	63	70	76	87	81
	суперосновная среда	аллилбромид	68	87	—	52	—	42	—
		кротилбромид	67	83	—	52	—	45	—
		γ,γ-диметилаллилхлорид	66	85	—	56	—	56	—

* Соотношения реагентов и катализатора в табл. 1—4 одни и те же. Катализатор—катамин АБ, органический растворитель—тетрагидрофуран.

Таблица 3

Влияние природы катализатора на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галогенными аллилами при 60—65° и продолжительности реакции 3 ч

Катализатор	Выходы продуктов, %		
	аллилбромид	кротилбромид	γ,γ-диметилаллилхлорид
Катамин АБ	84	84	87
Тетрабутилфосфоний бромистый	58	55	60
Тетраметиламмоний бромистый	78	79	77
Корона 6—18	27	29	25
ТЭБА	49	47	39
Без катализатора	42	40	25

* Органический растворитель — тетрагидрофуран.

В качестве органических растворителей в изучаемой реакции использовали бензол, толуол, диэтиловый эфир и тетрагидрофуран. Оказалось, что наблюдается определенная зависимость между природой растворителя и выходами продуктов алкилирования, достигающими наибольших значений при применении тетрагидрофурана (табл. 4).

Таблица 4

Влияние растворителя на выходы продуктов алкилирования
дифенилфосфина галоидными аллилами в присутствии
катамина АБ

Растворитель	Выходы продуктов, %		
	алкилирующий агент		
	аллилбромид	кротил- бромид	γ,γ-диметил- аллилхлорид
Бензол	60	61	66
Толуол	63	54	42
Диэтиловый эфир	58	61	60
ТГФ	84	84	87
Без растворителя	52	48	42

Таким образом, оптимальными условиями алкилирования дифенилфосфина галоидными алкилами и аллилами в условиях межфазного катализа являются температура 60—65°, продолжительность реакции 3 ч, применение в качестве органического растворителя тетрагидрофурана и в качестве катализатора катамина АБ, являющегося промышленным продуктом.

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений определяли с помощью ГЖХ на приборе «Цвет-100» с ДИП. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 1 м, диаметром 3 мм с 15% апиезона L, осажденного на целите 545. Скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. Температура разделения 200°.

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт—ТМС), масс-спектры—на приборе МХ 1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 В и температуре напуска 20°. ИК спектры сняты на приборе «UR-20».

1. *Дифенилэтилфосфин*. К интенсивно перемешиваемой в токе аргона при комнатной температуре смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ТГФ, 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали в течение 20 мин прикапывают раствор 3,25 г (0,032 моля) этилбромид в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревают до 60—65° и перемешивание продолжают в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, органический слой отделяют, сушат над серноокислым магнием и после отгонки растворителя перегоняют под вакуумом. Полу-

чают 5,9 г (80%) дифенилэтилфосфина с т. кип. 127—129°/3 мм [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 214. Оксид, т. пл. 121—122°. Найдено %: С 73,11; Н 6,60; Р 13,55. $C_{14}H_{15}PO$. Вычислено %: С 73,04; Н 6,52; Р 13,48.

В аналогичных условиях выход в отсутствие катализатора 25%.

2. *Дифенилпропилфосфин*. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ТГФ, 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ, 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали и 4 г (0,032 моля) пропилбромид в 5 мл ТГФ получают 6,55 г (89%) дифенилпропилфосфина с т. кип. 145—147°/4 мм [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 228. Оксид, т. пл. 99—100°. Найдено %: С 74,0; Н 6,98; Р 12,85. $C_{15}H_{17}PO$. Вычислено %: С 73,77; Н 6,97; Р 12,7.

В отсутствие катализатора выход 27%.

3. *Дифенилбутилфосфин*. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ТГФ, 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ, 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали и 4,42 г (0,032 моля) бутилбромид в 5 мл ТГФ получают 6,56 г (84%) дифенилбутилфосфина с т. кип. 140°/2 мм [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 242. Оксид, т. пл. 94°. Найдено %: С 74,62; Н 7,2; Р 12,4. $C_{16}H_{19}PO$. Вычислено %: С 74,42; Н 7,36; Р 12,01.

В аналогичных условиях выход в отсутствие катализатора 23%.

4. *Дифенилаллилфосфин*. а. К интенсивно перемешиваемой в токе аргона смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ТГФ, 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали в течение 20 мин прикапывают 3,9 г (0,032 моля) бромистого аллила в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревают до 60—65° и после перемешивания в течение 3 ч охлаждают, промывают водой. Органический слой отделяют, сушат и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 6,11 г (84%) дифенилаллилфосфина с т. кип. 121—123°/1 мм [1]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 79,30; Н 6,30. $C_{15}H_{15}P$. Вычислено %: С 79,63; Н 6,63. Масс-спектр, M^+ 226. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595 (бенз. кольцо), 1640 (дв. связь). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,85 д (2Н, CH_2 , $J_{H,CH_2} = 7,1$ Гц), 4,75—5,15 м (2Н, $=CH_2$), 5,30—6,35 м (1Н, $=CH$), 7,20—7,50 м (10Н, C_6H_5). Йодметилат, т. пл. 140°.

б. К смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ДМСО и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали в токе аргона при 20—25° и перемешивании в течение 20 мин прикапывают 2,9 г (0,032 моля) бромистого аллила в 5 мл ДМСО. Перемешивание продолжают в течение часа. Верхний слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 6,34 г (87%) дифенилаллилфосфина с т. кип. 121—123°/1 мм. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 226. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595 и 1640. Йодметилат, т. пл. 140°.

5. *Дифенилкротилфосфин*. а. Опыт проводился аналогично 4а. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ТГФ, 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ, 4,36 г (0,032 моля) бромистого кротила в 15 мл

ТГФ и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали получают 6,48 г (84%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 мм [1]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 79,7; Н 6,7. С₁₈Н₁₇Р. Вычислено %: С 80,0; Н 7,08. Масс-спектр, М⁺ 240. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (бенз. кольцо), 1650 (дв. связь). Оксид, т. пл. 114°.

б. Опыт проводился аналогично 4б. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 4,36 г (0,032 моля) кротилбромид в 10 мл ДМСО и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали в 10 мл ДМСО получают 6,42 г (83%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 мм. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 79,81; Н 7,0. С₁₈Н₁₇Р. Вычислено %: С 80,0; Н 7,78. Масс-спектр, М⁺ 240. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 и 1650. Оксид, т. пл. 114°

в. К смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ТГФ, 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали в токе аргона при 5—10° и перемешивании в течение 20 мин прикапывают 2,6 г (0,048 моля) бутадиена в 5 мл ТГФ. Перемешивание продолжают в течение часа. Затем реакционную смесь промывают водой, сушат и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 4,68 г (60%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 мм. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, М⁺ 240. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 и 1650. Оксид, т. пл. 114°.

г. Через интенсивно перемешиваемую при 5—10° в токе аргона смесь 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 10 мл ДМСО и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали в течение часа пропускают 2,6 г (0,048 моля) бутадиена. Перемешивание продолжают в течение часа. Органический слой отделяют и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 6,38 г (82%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 мм. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, М⁺ 240. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 и 1650. Оксид, т. пл. 114°.

б. Дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфин. а. Опыт проводился аналогично 4а. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 3,37 г (0,032 моля) γ,γ-диметилаллилхлорида, 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали и 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ в 15 мл ТГФ получают 7,15 г (87%) дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/1 мм [1]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 80,07; Н 7,20. С₁₇Н₁₉Р. Вычислено %: С 80,31; Н 7,38. Масс-спектр, М⁺ 254. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (бенз. кольцо), 1660 (дв. связь). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,40 ш (3Н, =ССН₃), 1,55 д (3Н, =ССН₃, ³J_{PH} = 3,8 Гц), 2,79 д (2Н, СН₂, J_{СН₂Н} = 7,5 Гц), 5,16 к* (1Н, =СН, ³J_{PH} = J_{Н.СН} = 7,5 Гц), 7,25—7,45 м (10Н, С₆Н₅). Оксид. т. пл. 150°.

б. Опыт проводился аналогично 4б. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 3,37 г (0,032 моля) γ,γ-диметилаллилхлорида и 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали в 15 мл ДМСО получают 6,96 г (85%) дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфина. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, М⁺ 254. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 и 1660. Оксид, т. пл. 150°.

в. К смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ТГФ, 4 мл 50% водного раствора технического едкого кали и 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ в токе аргона при интенсивном перемешивании в течение 20 мин прикапывают 3,5 г (0,05 моля) изопрена в 5 мл ТГФ. Перемешивание продолжают в течение 1 ч. Органический слой отделяют, промывают водой и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 4,15 г (51%) дифенил- ν,γ -диметилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/1 мм. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 254. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1595 и 1660. Оксид, т. пл. 150°.

В аналогичных условиях выход без катализатора 18%.

г. К смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл ДМСО и 4 мл 50% водного раствора едкого кали в токе аргона при 20—25° и перемешивании в течение 20 мин прикапывают 3,5 г (0,05 моля) изопрена в 5 мл ДМСО. Перемешивание продолжают в течение 1 ч. Верхний слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 6,6 г (80%) дифенил- ν,γ -диметилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/1 мм. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 254. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1595 и 1660. Оксид, т. пл. 150°.

ՄԻՋՖԱԶԱՑԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶՐ ԶՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶՈՒՄ

Բ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Վ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիֆենիլֆոսֆինը կարող է հաջողությամբ ակիլացվել ակիլհալոգենիդներով երկֆազ կատալիտիկ սխեմանում, կատամին ԱԲ-ի ներկայությամբ, բերելով համապատասխան երրորդային ֆոսֆինների առաջացման (83—87%)։ Իրականացված է դիֆենիլֆոսֆինի ակիլացումն ակիլհալոգենիդներով ինչպես երկֆազ կատալիզի պայմաններում, այնպես էլ գերհիմնային միջավայրում։ Արդյունքում բարձր ելքերով ստացված են դիֆենիլ-2-ակենիլֆոսֆիններ։ Վերջիններս ստացված են նաև վերը նշված պայմաններում որպես ակիլացնող ազենտներ կիրառելով 1,3-դիեններ։

INTERPHASE CATALYSIS IN THE SYNTHESIS OF PHOSPHINES

R. H. KHACHATRIAN, S. W. SAYADIAN and M. H. INJIKIAN

It has been established that diphenylphosphine may be successfully alkylated by means of alkyl halides in a two-phase catalytic system in the presence of katamine AB forming the corresponding tertiary phosphine in yields of 83—87%. The alkylation of diphenylphosphine with allylic halides has been realised both in interphase conditions and in superbasic media leading to the formation of diphenyl-2-alkenylphosphines in high yields. Diphenyl-2-alkenyl phosphines have been also obtained by using 1,3-dienes as alkylating agents under conditions mentioned above.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 690 (1982).
3. Авт. свид. СССР № 1016293; Бюлл. изобр. № 17 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 590—595 (1985 г.)

УДК 641.64 : 537.311

СИНТЕЗ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ЙОДОМ

А. А. МАТНИШЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, Л. С. ГРИГОРЯН, В. Н. НИКОГОСОВ,
И. Л. АРУТЮНЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, Р. С. АСАТРЯН, Т. М. АЙВАЗЯН,
А. Л. МАНУКЯН и Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 18 IV 1984

Исследованы закономерности поликонденсации ароматических углеводородов (бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен) в интервале температур 100—350°C, катализируемой йодом. Полученные полиароматические комплексы с йодом проявляют полупроводниковые свойства и обладают достаточно высокими термостойкостью и стабильностью на воздухе. Структура полученных продуктов исследовалась методами ЭПР и ИК спектроскопии.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Ранее сообщалось о получении полиароматических комплексов с йодом, обладающих полупроводниковыми свойствами, на основе нафталина, антрацена и других ароматических углеводородов [1].

Данная работа посвящена исследованию структуры и закономерностей синтеза указанных систем.

Изучение каталитического процесса полимеризации бензола, нафталина, антрацена, нафтацена и фенантрена в присутствии йода показало, что выход полимера увеличивается с повышением температуры синтеза в пределах 100—350°C. Дальнейший рост температуры приводит к распаду полученных соединений, причем этот процесс более выражен для нафталина (рис. 1). Количество образующегося полимерного комплекса увеличивается также с увеличением концентрации йода в реакционной среде (рис. 2). Из полученных результатов следует, что оптимальные соотношения при синтезе полимеров ароматическое соединение : йод (Аг : J) составляют 1 : 2—1 : 3. Время реакции несущественно влияет на выход полимеров. По-видимому, в пределах 250—350° реакция завершается достаточно быстро.

Было обнаружено, что содержание йода в полимерном комплексе растет с увеличением температуры реакции от 3 до 33% (рис. 3). В целом выход полимера растет в ряду бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен. Для линейно-аннелированных систем наличие такого явления можно объяснить увеличением реакционной способности мономеров. На это указывают рассчитанные в приближении Хюкеля значения индексов свободных валентностей (ИСВ) рассматриваемых аценов (0,399;

0,452; 0,520, 0,530)* [2]. С другой стороны, при ангулярном анелировании эти индексы не способны объяснить аномально высокий выход в случае фенантрена, ИСВ которого равен 0,452. Если предположить, что процесс поликонденсации происходит через образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) с йодом, как это имеет место при низких температурах [3], то указанную аномалию можно объяснить изменением прочности КПЗ. Прочность комплекса растет при увеличении размера молекулы, что связано с уменьшением ее потенциала ионизации (ПИ). Для аценов ПИ соответственно имеют следующие значения 9,25; 8,12; 7,14; 7,01, а для фенантрена 7,75 [4]. Вероятно, в ряду однотипно анелированных мономеров способность к поликонденсации определяется возможностью образования КПЗ.

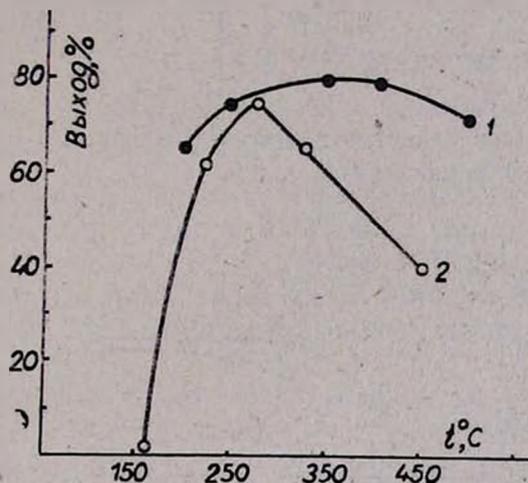


Рис. 1. Зависимость выходов полимера антрацена (1) и нафталина (2) от температуры синтеза при соотношении ароматическое соединение : йод 1:2. Время реакции 1 ч.

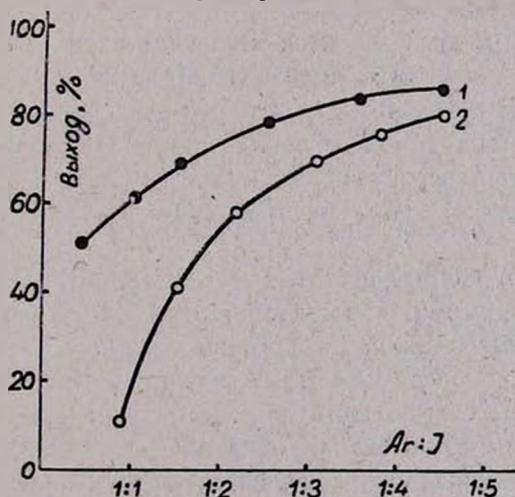
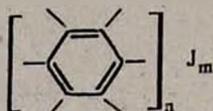


Рис. 2. Зависимость выходов полимера антрацена (1) и нафталина (2) от соотношения реагентов (Ar : I) при 300°.

* Приведены величины ИСВ наиболее реакционноспособных углеводородных центров.

Из данных элементного анализа следует, что из одной молекулы мономера при поликонденсации уходят четыре атома водорода. По нашему мнению, хотя и идет частичное замещение водорода йодом (присутствие в ИК спектре слабой полосы поглощения в области 410—420 см^{-1} , характерной для С—J ковалентной связи), йод в полимере в основном находится в составе ион-радикальных солей. Аналогичного типа соли образуются при окислении, например, пернафтена перхлоратами [5] или нафталина [6]. Таким образом, можно предположить, что на первой стадии реакции происходит дегидрополиконденсация комплексов ароматических соединений с йодом с образованием конденсированных полиаценовых структур.



В дальнейшем идет развитие плоскостных структур с одновременным образованием ион-радикальных солей.

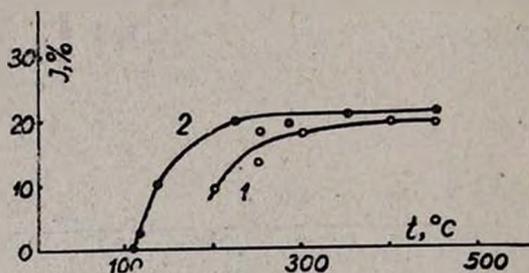


Рис. 3. Зависимость содержания йода в полимерном комплексе антрацена (1) и нафталина (2) от температуры реакции при соотношении $\text{Ar} : \text{J}_2, 1 : 2$.

Эти выводы подтверждаются наличием в ИК спектрах полимера антрацена С—С валентных (1640, 1460, 1440, 1310, 640 см^{-1}), деформационных (960, 880, 483, 467 см^{-1}) полос поглощения, характерных для исходного мономера, а также появлением в ИК области в результате электрон-колебательного взаимодействия симметричных С—С и С—Н валентных колебаний в областях 750, 1060—1100, 1250, 1560 и 2930 см^{-1} , соответственно.

Образование ион-радикальных солей ароматических систем с акцептором, по-видимому, порождает высокоподвижный заряд, который может распространяться под действием внешнего электрического поля как вдоль, так и поперек смежных цепей. Такое объяснение проводимости полиеновых систем достаточно обосновано [7].

Как показали исследования, удельная электропроводность полученных материалов зависит от содержания йода в полимерах (рис. 4). С увеличением содержания йода от 4 до 18% удельная электропроводность σ резко возрастает и в дальнейшем почти не изменяется. Дальнейшее увеличение проводимости на 2—3 порядка происходит при допировании полимера свободным йодом. Удельная электропроводность пле-

нок на 2—3 порядка выше удельной электропроводности таблеток. Температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый характер, а E_a — энергия активации электропроводности, в зависимости от содержания йода находится в пределах 0,3—0,7 эВ.

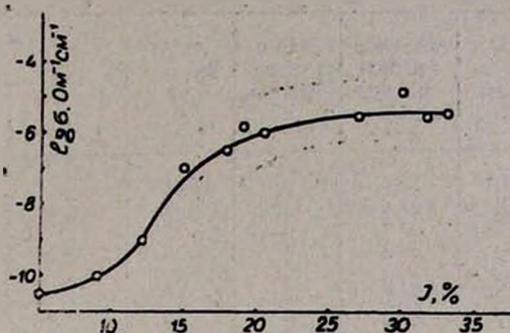


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности таблеток антрацена от содержания йода.

Полученные нерастворимые и неплавкие полимеры черного цвета проявляют узкий, практически симметричный сигнал ЭПР с g -фактором, равным $2,003 \pm 0,0005$ эрст и шириной 2—10 Гс, характерный для полимеров с системой сопряженных связей. Интегральная интенсивность сигнала равна $10^{17}—10^{18}$ спин/г и с понижением температуры возрастает по закону Кюри.

Все полученные полимеры устойчивы на воздухе не разлагаются до 350° . По данным ТГА, потеря веса на воздухе составляет 10% при 450° . Рентгеноструктурные исследования показали, что полимеры аморфны.

Таким образом, нами синтезирован новый ряд ароматических полимеров, содержащих акцептор, обладающих полупроводниковыми свойствами, высокой стабильностью на воздухе и к действию температур. Исследованы структуры и свойства полученных материалов.

Экспериментальная часть

ИК спектры полимерных образцов снимали в пленках и в таблетках с КВг на спектрометре UR-20. Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре E-2 «Varian», эталонДФПГ. Дифрактограммы снимались на дифрактометре ДРОН-2,0. Данные динамического ТГА получены на дериватографе Паулик-Паулик при скорости нагревания 5 град/мин. Электропроводность полимерных образцов измерялась на терраомметре Е6—13 в виде таблеток или пленок на воздухе. Исходные мономеры очищали перекристаллизацией из толуола, а нафталин и йод — сублимацией.

Поликонденсацию исходных мономеров проводили в запаянных ампулах в инертной атмосфере, в массе, в присутствии $1 \times 10^{-4}—1,5 \times 10^{-4}$ моля йода при $150—400^\circ$. Условия синтеза и выходы полимеров приведены в таблице. Полимеры очищали экстракцией бензолом в аппарате Сокслета в течение 4 дней, а затем сублимацией под вакуумом 1 тор до постоянного веса.

Полимерные пленки получали непосредственно в процессе синтеза в горизонтальной печи.

Таблица

Условия поликонденсации ароматических соединений в присутствии йода

Мономер	Температура синтеза, °C	Мольное соотношение, Ar:J	Время полимеризации, ч	Выход, %	Элементный анализ (найденно)		
					C	H	J
Бензол	300	1:1	5	<1	—	—	—
Нафталин	230	1:2	1	62	76,5	3,8	26,10
	250	1:2	1	70	79,5	3,8	22,02
Антрацен	250	1:2	1	73	87,0	3,3	19,34
	350	1:2	1	80	75,23	2,7	21,73
Нафтацен	250	1:2	1	79	—	—	29,11
Фенаитрен	250	1:2	1	84	—	—	28,54

ԻՈՂԻ ՀԵՏ ՊՈԼԻԱՐՈՄԱՏԻԿ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Լ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ն. ՆԻԿՈՂՈՍՈՎ, Ի. Լ. ՀԱՐՈՒԳՅՈՒՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Տ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ռ. Օ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է արոմատիկ ածխաջրածինների (բենզոլ, նաֆթալին, անտրացեն, նաֆտացեն, ֆենանտրեն) կատալիտիկ պոլիկոնդենսացման օրինաչափությունները իողի ներկայությամբ 100—350° ջերմաստիճանային տիրույթում:

Ստացված իող պարունակող պոլիարոմատիկ կոմպլեքսները ջերմադիմացկուն են, կայուն են օդում և ունեն կիսահաղորդչային հատկություն: Հետազոտությունները կատարվել են իվ և էՊՌ սպեկտրոսկոպիայի, ինչպես նաև տարրական անալիզի մեթոդներով:

POLYMERIZATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF IODINE

H. A. MATNISHIAN, A. M. ARZUMANIAN, L. S. GRIGORIAN, V. N. NIKOGHOSOV, I. L. ARUTYUNIAN, S. G. GRIGORIAN, R. S. ASSATRIAN, T. M. AYVAZIAN, A. L. MANUKIAN and R. O. MATEVOSSIAN

Regularities in the catalytic polymerization of aromatic hydrocarbons (benzene naphthalene, anthracene, naphthacene, phenanthrene) within a temperature interval of 100—350°C and in the presence of iodine as catalyst have been studied. The synthesized polyaromatic complexes containing iodine are heat resistant stable in air and semiconductors. The structures of these materials have been investigated by methods of IR and ESR spectroscopy as well as by elemental analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Матнишян, Л. С. Григорян, Э. А. Шароян, Арм. хим. ж., 36, 315 (1983).
2. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембоум, Квантовая органическая химия, Изд. «Мир», М., 1967.
3. К. Fukui, А. Imamura, Т. Ionegawa, Ch. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 33 (1962).
4. Энергия разрыва химических связей, Потенциал ионизации и сродство к электрону. Под ред. В. Н. Кондратьева, Изд. «Наука, М., 1974.
5. W. Bonthron, D. H. Reid, J. Chem. Soc., 1959, 2773.
6. H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Fridrich, P. Ecker, R. Arters, U. Schubert, Z. Naturforsch, 33B, 498 (1978).
7. G. Wegner, Makromol. Chem. Suppl., 4, 155 (1981).
8. А. А. Берлин, Химия полисопряженных систем, Изд. «Химия», М., 1973.

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 595—596 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.574 : 542.936.73+542.952.173+547.593.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ЗАКАВКАЗЬЯ. II

М. Н. КОСТАНДЯН, С. Г. БАБАЯН, М. Р. МУСЛЕВ и К. Г. МИРЗОЕВА

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА»
Институт нефтехимических процессов АН Азерб. ССР, Баку

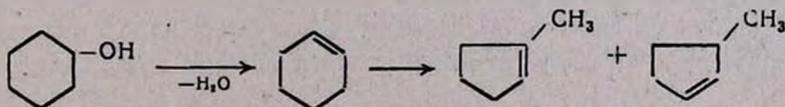
Поступило 4 V 1983

В Закавказье разведаны большие залежи природных цеолитов, которые могут быть использованы в различных областях народного хозяйства. Одним из перспективных направлений их применения может явиться область нефтехимии.

В сообщении [1] приводились результаты исследования превращения 1-гексанола на природных цеолитах Закавказья. Работа проводилась с целью получения сравнительных данных по каталитической активности цеолитов месторождений Новый Кохб Арм. ССР, Ай-Даг Азерб. ССР, Хекордзула Груз. ССР. При этом установлено, что эти цеолиты без предварительной химической обработки хорошо катализируют дегидратацию первичного гексилового спирта и изомеризацию полученного 1-гексена в 2-гексен. Активность всех трех катализаторов почти одинакова.

В продолжение исследований в этом направлении в настоящей работе изучено превращение циклогексанола на тех же природных цеолитах. Условия проведения опытов и методика определения продуктов реакции приведены в [1]. Результаты опытов приведены в таблице.

Полученные данные показывают, что степень дегидратации циклогексанола при низких температурах (250—350°C) значительно выше степени дегидратации 1-гексанола. Дегидратация сопровождается скелетной изомеризацией в 1- и 3-метилциклопентены (всего 3%).



Дегидратация циклогексанола на природных цеолитах Закавказья

Месторождение	Т-ра реакции, °С	Степень конверсии, %	Углеводородный состав катализата, масс. %		
			циклогексен	1-метилциклопентен	3-метилциклопентен
Новый Кохб	250	76,6	97,4	2,3	0,3
	300	83,0	96,6	2,4	1,0
	350	87,2	93,6	4,7	1,7
	400	87,2	84,3	12,0	3,7
	450	92,6	68,7	23,2	8,1
Ай-Даг	250	73,0	98,4	1,2	0,4
	300	80,0	97,6	1,8	0,6
	350	100,0	91,1	6,9	2,0
	400	100,0	65,2	26,3	8,5
	450	100,0	40,0	43,4	16,6
Хекордзула	250	81,0	96,8	2,7	0,5
	300	87,2	96,2	3,1	0,7
	350	89,4	82,2	13,5	4,3
	400	89,4	67,3	24,7	8,0
	450	93,6	54,2	31,1	14,6

При высоких температурах (400—450°) наряду с увеличением степени изомеризации циклогексена в метилциклопентены наблюдается образование метилциклопентана вследствие перераспределения водорода и кокса на катализаторах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Н. Костандян, С. Г. Бабалян, А. А. Мамедов, В. К. Халилзаде, А. Т. Худиев, М. Р. Мусаев, Арм. хим., 34, 72 (1981).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 596—599 (1985 г.)

УДК 543.42 : 541.49 : 541.124

О КОМПЛЕКСАХ И ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ
ЙОДА С ТРИЭТИЛАМИНОМ

Ш. А. МАРКАРЯН и Л. А. СААКЯН

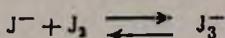
Ереванский государственный университет

Поступило 31 X 1984

Образование молекулярного комплекса с переносом заряда между йодом и триэтиламиноном состава 1 : 1 твердо установлено в результате исследований электронных спектров разбавленных растворов (10^{-4} — 10^{-5} моль/л) в *n*-гептане [1]. Известно также, что при больших концентрациях йода и триэтиламина (избыток) образуется гидроидид триэтиламина $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HI}$, что свидетельствует о превращении комплекса с выде-

лением HJ . Наличие $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HJ}$ обуславливает разброс величин дипольного момента комплекса. Завышенное значение дипольного момента для смеси триэтиламина и йода в полярном растворителе диоксане (11—12Д) [2] относится не к молекулярному комплексу, а к гидройодиду триэтиламина [3, 4]. Более точные значения дипольного момента комплекса получаются при измерении в неполярных растворителях (гептан, циклогексан), где устойчивость комплекса больше (несколько минут). Эти величины (5—6Д) близки к значениям, полученным для более устойчивых комплексов йода с другими аминами [3, 4].

Осаждение гидройодида триэтиламина происходит и из полярных растворителей при больших концентрациях реагентов [3, 4]. Таким образом, образование гидройодида триэтиламина в результате распада молекулярного комплекса является доказанным фактом. В избытке йода в растворе может иметь место равновесие [5]



или, согласно [3], превращение гидройодида триэтиламина в гидротрийодид. Однако следует отметить, что в этом случае ($C_{\text{J}_2}/C_{\text{ТЭА}} \geq 1$) образуется также густой, темно-коричневый маслянистый осадок [3], идентификация которого не была проведена.

Протекание реакции между йодом и триэтиламином и образование вышеуказанных вторичных продуктов могут являться причиной неправильной интерпретации результатов, полученных при исследовании комплексообразования триэтиламина с йодом. Поэтому необходимо учесть то обстоятельство, что измеренные физико-химические и особенно спектральные характеристики могут быть обусловлены вторичными продуктами, а не лабильным комплексом триэтиламин-йод. Например, в работе [5] квартет при 3,33 м. д. и триплет при 1,50 м. д., наблюдаемые в ЯМР- ^1H спектре эквимолярной смеси триэтиламина с йодом в хлороформе (снятом при 25°), приписаны CH_2 и CH_3 группам триэтиламина в комплексах триэтиламин-йод. Между тем, именно в этих областях находятся сигналы CH_2 и CH_3 групп соли $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HJ}$, растворенной в хлороформе.

Темно-бурый студнеобразный осадок, образующийся в системе триэтиламин—йод, нами изучен с помощью метода ЭПР, ИК и электронных спектров. В спектрах ЭПР осадка был обнаружен синглетный сигнал со значением g -фактора, близким к g -фактору свободного электрона, и шириной линии 12 Э. В ИК спектрах осадка, помимо поглощения в области 2700—2800 см^{-1} , обусловленного присутствием ионов Et_3NH^+ , имеется поглощение при 1580—1640 см^{-1} . Электронные спектры очищенного от солей осадка, растворенного в метаноле и диоксане, характеризуются полосами поглощения при 295 и 360 нм.

Полученные результаты могут свидетельствовать о наличии полимерного продукта с системой π -электронного сопряжения, обладающего парамагнитными свойствами.

Ранее нами было показано, что подобные полимеры образуются в результате превращений диэтилвиниламина, который получается как

первичный продукт в реакциях триэтиламина с различными окислителями [6].

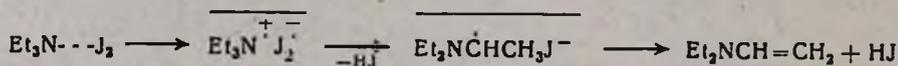
Способность диэтилвиниламина и других енаминов к самоконденсации с образованием ди-, три- и полиенаминов была рассмотрена в работах [7, 8]. Образование полимерных продуктов в системе триэтиламин-йод протекает более эффективно, когда соотношение $C_{ТЭА}/C_{J_2} \ll 1$, т. к. в случае, когда амин в избытке, происходит связывание кислоты, что приводит к преимущественному образованию гидроиода триэтиламина.

По видимому, в указанных условиях в системе триэтиламин-йод также образуются олигомерные полиенамины. Такие олигомеры при взаимодействии с водой подвергаются частичному гидролизу с образованием ненасыщенных кетонов [8]. Появляющаяся при этом в ИК спектрах интенсивная полоса при 1610 см^{-1} говорит о сопряжении $C=C$ и $C=O$ связей. Наряду с изменением в ИК спектрах в ЭПР спектре ширина линии синглетного сигнала уменьшается до 7,5. Сужение линии обусловлено уменьшением степени делокализации π -электронов за счет включения карбонильных групп в полимерную цепь, а также удалением солей, присутствие которых в смеси укорачивало время релаксации. Из вышесказанного следует, что невозможно строго судить об определенном составе или строении полимера. В частности, относительное количество $C=C$ и $C=O$ групп зависит от природы растворителя и присутствия



влаги.

В работе [5] обнаруженные в электронных спектрах эквимолярной смеси триэтиламина и йода в хлороформе полосы поглощения при 290 и 360 нм отнесены к ионам J_3^- . Однако, как следует из полученных нами результатов, эти поглощения не могут быть однозначным критерием идентификации осадка в качестве соли $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HJ}$, как это было сделано в работе [9]. Относительно механизма реакции можно предположить, что при распаде комплекса $\text{Et}_3\text{N} \cdots \text{J}_2$ происходит перенос электрона от атома азота амина к молекуле йода с последующим образованием радикальных пар по аналогии с реакциями триэтиламина с галогеноалканами [10], хотя и в данном случае не удалось обнаружить эффекты ХПЯ.



Реакции триэтиламина с йодом и бромом [11] выявляют возможность окисления аминов галогенами.

Экспериментальная часть

Реакционная смесь триэтиламина и йода была приготовлена в диоксане при комнатной температуре. Для получения достаточного количества продуктов были взяты сравнительно большие количества реагентов (от 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Соотношение концентраций ТЭА и йода варьировалось от 10 : 1 до 1 : 10. Темно-бурую вязкую массу для очистки от солей обрабатывали водным раствором бикарбоната натрия. Спек-

тры ЭПР измерены на спектрометре «Varian E-4», ИК спектры—на приборе UR-20 в виде пленок, осажденных из свежеприготовленных растворов полимера в хлороформе. Электронные спектры разбавленных в диоксане и метаноле растворов осадков записаны на спектрофотометре «Specord UV-Vis» (1-сантиметровые кварцевые кюветы).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., 80, 520 (1958).
2. K. Toyoda, W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 88, 1629 (1966).
3. P. Boule, J. Am. Chem. Soc., 90, 517 (1968).
4. A. Funasatu, K. Toyoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 279 (1970).
5. H. Handel, P. Labbe, L. G. Raymond, J. L. Pierre, J. Chem. Phys. et phys. chim. biol., 73, 421 (1981).
6. Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 18, 252 (1982); Арм. хим. ж., 35, 281 (1982).
7. G. Optiz, H. Hildenberger, Lieb. Ann., 649, 26 (1961).
8. P. W. Hickmott, B. J. Hopkins, C. T. Yoxall, J. Chem. Soc., 1971B, 205.
9. Т. Ф. Ахунов, Ф. А. Фаткуллина, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов, ЖОХ, 53, 717 (1983).
- 10 Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 19, 1553 (1983); Арм. хим. ж., 37, 51 (1984).
10. G. Bellucci, G. Berti, R. Bianchini, L. Orsini, Tetrah. Lett., 1982, 3635.

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 599—600 (1985 г.)

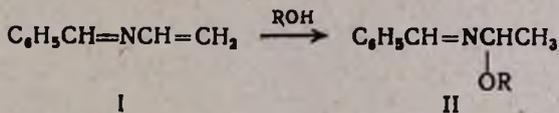
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.233.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНА СО СПИРТАМИ

Известно, что 2-аза-1,3-диены вступают в реакцию Дильса-Альдера в качестве диеновых фрагментов [1, 2]. Их взаимодействие с нуклеофилами почти не изучено.

Нами установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен [1] реагирует со спиртами при кипячении с образованием продуктов присоединения по С=С связи—1-фенил-3-алкокси-2-аза-1-бутенов [11]. Иминовая двойная связь не принимает участия в реакции.



а) R=CH₃, б) R=C₂H₅

Строение полученных соединений установлено с помощью данных ИК и ПМР спектров.

4 г (0,031 моля) I нагревают с 4,8 г (0,15 моля) метилового спирта при кипении. Спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,2 г (63%) 1-фенил-3-метокси-2-аза-1-бутена (IIa), т. кип. 74°/2 мм, n_D^{20} 1,5286. Найдено %: С 73,18; Н 8,02; N 8,95. C₁₀H₁₃NO. Вычис.

лено %: С 73,61; Н 7,97; N 8,58. ИК спектр, ν , см^{-1} : 699, 765, 1499, 1586, 1606 (бенз. кольцо), 1655 (C=N), 1120 (CO). ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 1,25 д (3Н, CHCH_3), 3,15 с (3Н, OCH_3), 4,56 квд (1Н, CCH), 7,25—7,85 м (5Н, C_6H_5), 8,25 с (1Н, N, N=CH).

Аналогично получен 1-фенил-3-этокси-2-аза-1-бутен (IIб). Выход 50%, т. кип. $84^\circ/2 \text{ мм. рт. ст.}$ p_D^{20} 1,5299. Найдено %: С 74,38; Н 8,62; N 7,76. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено %: С 74,57; Н 8,47; N 7,90. ИК спектр, см^{-1} : 699, 765, 1499, 1586, 1606 (бенз. кольцо), 1655 (C=N), 1120 (CO). ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 1,18 т (3Н, CH_2CH_3), 1,40 д (3Н, CHCH_3), 3,40 кв (2Н, OCH_2CH_3), 4,72 квд (1Н, CCH), 7,25—7,90 м (5Н, C_6H_5) 8,27 с (1Н, N=CH).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Cheng, F. W. Fowler, A. T. Lupo, J. Am. Chem. Soc., 103, 2090 (1981).
2. Г. Я. Кондратьева, Ю. С. Дольская, ЖОрХ, в, 2200 (1970).

Л. Л. НИКОГОСЯН,
К. А. НЕРСЕСЯН,
Т. Я. САТИНА,
Г. А. ПАНОСЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА, Ереван

Поступило 28 VI 1985

Ձեռագրական քննիչ

Դինգլյան Ա. Է., Մանուկյան Ա. Լ., Սարգսյան Ա. Յ.: Մարևոսյան Ռ. Հ. — 2,3,6-Տեսարանի թիվ 4-օջտիպի զինքին-1-օջտիպին ազդեցութիւնը պ-մի թօքտի բնիկի զինքին-պ-ն-բուսական թիւնի հեղուկ բյուրեղի էլիկտրական, յատուկ կառուցական, զիլիկտրիկական և էլիկտրատիկական հատուկ բյուրեղների վրա

537

Անօրգանական քննիչ

Գրիգորյան Գ. Հ., Բագինովա Լ. Գ., Ջախարովա Ա. Գ., Պարսնյան Գ. Ա. — Դանդաղ հեղրատացվող կալցիումի սուլֆատի ֆոսֆոկիստահեղրատի հեղրատացման պրոցեսի ուսումնասիրութիւնը: I. Հեղրատացման պրոցեսի ուսումնասիրութիւնը հիմնային միջավայրում

542

Կարախանյան Ս. Ս., Սահարունյան Ս. Ա., Գեորգյան Ջ. Ա. — Հատուկ մաքրութեան նատրիումի ֆոսֆորի և սպիտակ մրի ստացումը նատրիումի հեղրատի ստացման համար

549

Օրգանական քննիչ

Մուսլյան Ն. Մ., Մխիթարյան Գ. Ռ., Բաղդանյան Շ. Հ. — Ալիլային միացութիւնների սեպտիկաներ: II.

555

Սարգսյան Մ. Ս., Մկրտումյան Ս. Հ., Գեորգյան Ա. Ա. — Տեսարանի զինքին-պ-մի թօքտի ածանցյալների օջտիպացումն ազդեցական թթվով

577

Խաչատրյան Ռ. Հ., Սայադյան Ս. Վ., Իճեհիկյան Մ. Հ. — Միլֆոսային կատալիզը ֆոսֆինների սինթեզում

582

Մաճեհիջյան Հ. Ա., Արզումանյան Ա. Մ., Գրիգորյան Լ. Ս., Նիկողոսյայ Վ. Ն., Հարությունյան Ի. Լ., Գրիգորյան Ս. Գ., Ասատրյան Ռ. Ս., Այվազյան Տ. Մ., Մանուկյան Ա. Լ., Մարևոսյան Ռ. Հ. — Իոդի հե-պուլիտրոմատիկ կոմպլեքսների սինթեզ

590

Կարճ հազարագումներ

Կոստանոյան Մ. Ն., Բաբայան Ս. Գ., Մուստե Մ. Ռ., Միրզոևա Կ. Գ. — Անդրկովկասի բնական ցեոլիտների կատալիտիկական հատուկ բյուրեղների ուսումնասիրութիւնը: II.

595

Մարգարյան Շ. Ա., Սահակյան Լ. Ա. — Տրիէթիլամինի հետ իոդի կոմպլեքսների և սեպտիկայի սպասիքների մասին

598

Նամակներ խմբագրութեանը

Նիկողոսյան Լ. Լ., Ներսիսյան Կ. Ա., Սաաիցա Տ. Յա., Իճեհիկյան Մ. Հ. — 1-Ֆե-նիլ-2-ազա-1,3-բուսապիկինի փոխազդեցութիւնը սպիրտների հետ

599

СОДЕРЖАНИЕ

Стр

Физическая химия

- Дингчян А. Э., Манукян А. Л., Саркисян А. Ц., Матевосян Р. О.* — Влияние радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксила на электрические, вязко-упругие, диэлектрические и электрооптические свойства жидкого кристалла *p*-метоксибензиллиден-*p'*-*n*-бутиланилина 537

Неорганическая химия

- Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Паронян Г. А.* — Исследование процесса гидратации медленно гидратирующегося фосфолугидрата сульфата кальция. I. Изучение процесса гидратации в щелочной среде 542
- Караханян С. С., Сагарунян С. А., Геворкян Э. А.* — Получение особо чистого фторида натрия и белой сажи из кремнефторида натрия 549

Органическая химия

- Морлян Н. М., Мхитарян Г. Р., Баданян Ш. О.* — Реакции алильных соединений. II. 555
- Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А.* — Окисление некоторых производных тетрагидропирана азотной кислотой 577
- Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Инджикян М. Г.* — Межфазный катализ в синтезе фосфинов 582
- Матнишян А. А., Арзуманян А. М., Григорян Л. С., Никогосов В. Н., Арутюнян И. Л., Григорян С. Г., Асатрян Р. С., Айвазян Т. М., Манукян А. Л., Матевосян Р. О.* — Синтез полиароматических комплексов с йодом 590

Краткие сообщения

- Костандян М. Н., Бабаян С. Г., Мусаев М. Р., Мирзоева К. Г.* — Исследование каталитических свойств природных цеолитов Закавказья. II. 595
- Маркарян Ш. А., Саакян Л. А.* — О комплексах и продуктах реакции йода с триэтиламином 596

Письма в редакцию

- Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие 1-фенил-3-аза-1,3-бутадиена со спиртами 599

CONTENTS

Physical Chemistry

- Dingchian A. E., Manukian A. L., Sarkislian A. Ts., Matevosian R. H.* — The Action of 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl Radicals on the Electric, Dielectric, Elastic—Viscous, and Electrooptical Properties of *p*-Methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline Liquid Crystals 537

Inorganic Chemistry

- Grigorian G. H., Baghnova L. G., Zakharova A. P., Parontan G. A.* — Investigation of the Hydration Process of Calcium Sulphate (phosphohemihydrate) Undergoing Slow Hydration. I. Investigation of the Hydration Process in Alkaline Media 542
- Karakhanian S. S., Saharunian S. A., Guevorkian Z. A.* — Preparation of Sodium Fluoride of Special Grade Purity and Silica Fillers from Sodium Hexafluorosilicate 549

Organic Chemistry

- Morlian N. M., Mehtarian G. R., Badantan S. H.* — Reactions of Allylic Compounds. II 555
- Sargsian M. S., Mkrtumian S. A., Guevorkian A. A.* — Oxidation of Some Tetrahydropyran Derivatives with Nitric Acid 577
- Khachatryan R. H., Sayadian S. W., Injikian M. H.* — Interphase Catalysts in the Synthesis of Phosphines 582
- Matnishian H. A., Arzumantian A. M., Grigorian L. S., Nikoghossou V. N., Arutyuntan I. L., Grigorian S. G., Assatryan R. S., Ayvazian T. H., Manukian A. L., Matevosian R. H.* — Polymerization of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Iodine 590

Short Communications

- Kostandian M. N., Babayan S. G., Mussaev M. R., Mirzoeva K. G.* — Investigation of Catalytic Properties of Transcaucasian Natural Zeolites 59 5
- Markarian M. A., Sahakian L. A.* — About Complexes and Reaction Products of Iodine with Triethylamine 59 6

Letters to the Editor

- Nikoghossian L. L., Nersessian K. A., Satina T. Ya., Panossian G. A., Injikian M. H.* — The Interaction of 1-Phenyl-2-aza-1,3-butadiene with Alcohols 5 99