

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Ր Ա Դ Բ Ա Վ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Դ Ե Կ

Դ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսենկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Հ. Ա. Մանենկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ֆ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալ-
բանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ջեր-Գեներկյան (պատ. ծրարագր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОЛИБДОТАНТАЛОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ТОЛУИДИНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Ф. В. МИРЗОЯН, **В. М. ТАРАЯН** и А. А. КАРАПЕТЯНИнститут общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 27 III 1985

Установлено, что образовавшаяся при pH 1,2—4,1 молибдотанталовая кислота (МТК) количественно взаимодействует с основным красителем (ОК) толуидиновым голубым (ТГ) при pH 0,25—0,75 с образованием соответствующей пятизамещенной соли. Установлены оптимальные концентрации молибдат-иона, реагента-красителя и тантала (V), при которых выход образующегося соединения максимален, а простые соли ОК не образуются. Показано, что полученная соль является производной 12-МТК. Использование образующегося соединения позволило разработать высокочувствительный фотометрический метод определения тантала (V):

$$\varepsilon = 2,1 \cdot 10^5, C_{\text{min}} = 0,015 \text{ мкг/мл}, C_{\text{II}} = 0,018 \text{ мкг/мл}, C_{\text{III}} = 2,714 \text{ мкг/мл}.$$

Показано, что метод избирателен по отношению ко многим элементам, в том числе и ниобию (допустимы содержания ниобия до 100 мкг).

Рис. 6, табл. 3, библиографических ссылок 16.

Число работ по изучению и применению гетерополисоединений тантала весьма ограничено. В 1964 г. впервые было показано, что тантал при pH 1,5—2,0 в присутствии 10 мл 1% раствора Na_2MoO_4 образует желтую 12-МТК. Последняя неприменима для количественных определений. Комплекс восстанавливается дихлоридом олова в среде H_2SO_4 (1:1) с образованием гетерополисини с $\lambda_{\text{max}} = 820 \text{ нм}$ [1]. Однако жесткость условий проведения и низкая селективность реакции препятствуют использованию этой формы МТК в химическом анализе.

Описана также тройная молибдокремнево-танталовая гетерополикислота [2], образующаяся в 0,15—0,20 М растворах H_2SO_4 при 300 и 5000-кратном избытках Si^{IV} и Mo^{VI} , соответственно. Использование продукта восстановления этой кислоты ($\lambda_{\text{max}} = 730—750 \text{ нм}$) приводит к низкой чувствительности определения ($\varepsilon = 6 \cdot 10^4$), узким интервалам определяемых количеств тантала (0,1—0,8 мкг/мл) и кислотности (0,15—0,20 М H_2SO_4), а также к низкой селективности. Из множества органических реагентов наиболее эффективными являются основные красители на фторотанталат-анион [3—14]. Соответствующие реакции часто отличаются сравнительно более высокими чувствительностью ($\varepsilon = 1,1 \cdot 10^5$ [11]) и селективностью и пригодны для определения $\geq 0,2 \text{ мкг/мл}$ содержаний тантала.

Позже нами было показано, что чувствительность фотометрического определения тантала может быть резко повышена использованием реакций этих же реагентов с МТК [15].

Однако в настоящее время практически отсутствуют данные, которые дали бы ценную информацию о закономерностях образования соединений МТК-ОК в весьма разбавленных растворах МТК и позволили бы обоснованно рекомендовать наиболее благоприятные условия для фотометрического определения тантала с повышенной чувствительностью.

В настоящей статье приведены результаты изучения реакции МТК с толуидиновым голубым (ТГ).

Экспериментальная часть

Реагенты. Использовали $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор Та (V), приготовленный растворением в платиновой чашке 0,0452 г металлического тантала «ос. ч.» в смеси 5 мл конц. HNO_3 «ос. ч.» (пл. 1,41) с 5 мл конц. H_2SO_4 «ос. ч.» (пл. 1,83) и 5 мл HF «ос. ч.», выпариванием смеси до сухих солей, растворением остатка в 10 мл 4 М KOH «ос. ч.» с доведением объема раствора до 500 мл дистиллированной водой (рН раствора $\sim 12,0$). Использовали также 0,06 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч. д. а.», конц. HNO_3 «ос. ч.», 0,1 % водный раствор ТГ «ч. д. а.», ацетон «ч. д. а.». Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика и аппаратура. В конические центрифужные пробирки вводили определенные количества раствора Та (V), Na_2MoO_4 и HNO_3 (общий объем 5 мл), хорошо перемешивали и оставляли на некоторое время для максимального образования МТК (рН этих растворов далее обозначен через pH_x). Затем создавали оптимальную для образования соединения МТК-ТГ кислотность (рН этих растворов далее обозначен через pH_c). Последнее отделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 и декантацией растворов. Осадки промывали в тех же пробирках 5 мл раствора HNO_3 с рН 0,5, снова отделяли центрифугированием и декантацией и растворяли в 10 мл ацетона, содержащих 0,5 мл 4 М HNO_3 . Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром СФ-26 (620 нм, $l=0,1$ см), рН—стеклянным электродом (потенциометр рН-340). Одновременно проводили контрольные опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов ТГ.

Результаты и их обсуждение

Исследование условий образования МТК. Оптимальные условия образования МТК впервые установлены путем изучения светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МТК с катионами ТГ. При этом учитывали, что полученные в сравнительно менее кислых растворах МТК и МТК-ОК устойчивы к дальнейшему повышению кислотности [1, 15], тогда как изополимолибдаты ОК при этом разрушаются. Таким образом, проведением реакции МТК с ТГ в более кислых растворах можно исключить образование изополимолибдатов ОК и установить интервал кислотности, благоприятный для образования МТК. Кислотность в процессе образования МТК варьировали в широком интервале: pH_x 0,4÷6,0. С целью одновременного установления

продолжительности формирования МТК опыты по изучению зависимости ее образования от pH_K были поставлены при различной выдержке растворов МТК во времени—от 3 до 60 мин, поддерживая постоянными концентрацию Na_2MoO_4 и pH_c . Опыты ставили при комнатной температуре. С целью установления степени индивидуальности соединения МТК-ТГ осадки последнего перед растворением неоднократно промывали предварительно выбранным промывным раствором (5 мл раствора HNO_3 с pH 0,5). Результаты, приведенные в табл. 1, указывают на практическую нерастворимость соединения и на его индивидуальность уже при первоначальном выделении. ОП параллельно поставленных контрольных опытов не превышала значения 0,005.

Таблица 1

Значения ОП шести параллельных ацетоновых растворов соединения МТК-ТГ, полученных из непромытых и многократно (n) промытых осадков.

$$C_{TaV} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}, \quad C_{MoV} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$C_{TT} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ М}, \quad pH_c = 0,45, \quad pH_K = 2,4$$

A \ n	n			
	0	1	2	3
$A_{хол}$	0,010	0,005	0,005	0,005
	0,010	0,005	0,005	0,005
	0,005	0,005	0,005	0,005
	0,010	0,010	0,005	0,005
	0,005	0,005	0,005	0,005
	0,010	0,005	0,005	0,005
ΔA	0,210	0,210	0,205	0,210
	0,215	0,210	0,210	0,210
	0,210	0,215	0,210	0,210
	0,210	0,210	0,210	0,210
	0,210	0,210	0,210	0,210
	0,215	0,210	0,210	0,210

Результаты изучения кислотности образования МТК приведены на рис. 1. Из-за использованной низкой концентрации тантала (V) растворы МТК оказались бесцветными. Тем не менее, впервые примененный нами способ установления степени образования МТК, основанный на окраске не самой МТК, а продукта ее взаимодействия с ОК, позволил установить, что МТК количественно образуется в значительно более широком интервале кислотности— pH 1,2—4,1, по истечении 12 мин (кр. 3, рис. 1). Исследуемые ацетоновые растворы обладают весьма высоким коэффициентом молярного погашения ($2,1 \cdot 10^5$), что, несомненно, повышает интерес к использованию соединений МТК-ТГ для фотометрического определения тантала. В дальнейшем влияние ряда факторов на степень образования соединения МТК-ТГ изучали при pH_K : 1,35; 2,40; 3,5; 4,0.

Условия образования соединения МТК-ТГ. При постоянном pH_c изучали зависимость степени образования соединения МТК-ТГ от pH_K . В процессе образования МТК растворы выдерживали в течение 12—20 мин. Практически независимо от того, при каком pH_K получена МТК,

заметное взаимодействие ее с ТГ и развитие окраски соответствующих растворов начинается в интервале pH_c 0,05—0,25, а в интервале pH_c 0,25—0,75 ОП растворов достигает максимального значения. В интервале pH_c 0,25—0,5 изополимолибдаты ТГ полностью отсутствуют (рис. 2, кр. 1' и 2'). При дальнейшем снижении кислотности заметно возрастает степень выделения изополимолибдатов ТГ (рис. 2, кр. 1' и 2'), что уже при pH_c 0,8 приводит к снижению выхода соединения МТК-ТГ, по-видимому, вследствие конкурентной реакции ТГ.

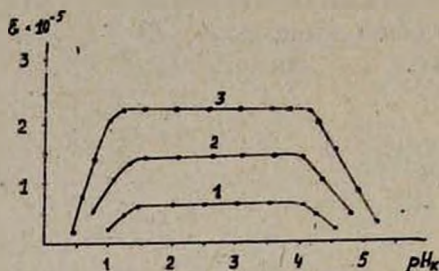


Рис. 1. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединения МТК-ТГ от pH_c , полученного при различной выдержке раствора МТК.

$C_{TaV} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{MoVI} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{TG} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ М, pH_c 0,35,
Время выдержки (мин): 1 — 3, 2 — 6, 3 — 12 : 60.

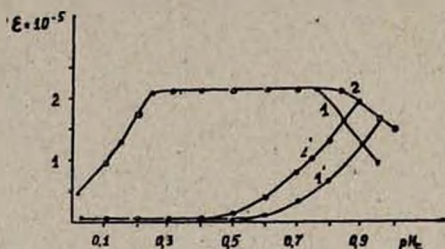


Рис. 2. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединений ТГ с МТК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2'), полученных при различных pH_c .

$C_{TaV} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{MoVI} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М,
 $C_{TG} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ М, pH_c : 1, 1' — 1,45;
2, 2' — 3,50.

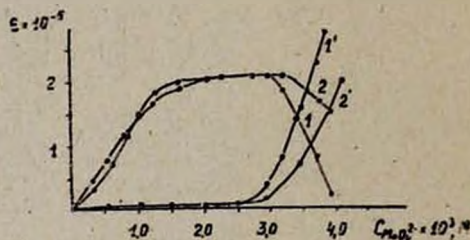


Рис. 3. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединений ТГ с МТК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от концентрации молибдена (VI).

$C_{TaV} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{TG} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ М,
 pH_c 0,35, pH_c : 1, 1' — 1,45, 2, 2' — 3,50.

Были поставлены серии опытов по изучению выхода соединений ТГ с МТК и изополимолибдат-ионами, в зависимости от концентрации молибдат-иона (рис. 3) и ТГ (рис. 4). Как видно, для получения соединения МТК-ТГ оптимальными являются: $C_{MoVI} = (2,0-3,0) \cdot 10^{-3}$ М и $C_{TG} = (0,5-2,75) \cdot 10^{-4}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации указанных компонентов приводит к снижению выхода исследуемого соединения по вышеотмеченной причине.

Состав соединения МТК-ТГ. Для установления соотношения основных компонентов ТГ и МТК, использован метод изомолярных серий.

Экстремальные точки приведенных на рис. 5 графических зависимостей отвечают соотношению $ТГ:МТК=5:1$ независимо от кислотности образования МТК и суммарных концентраций основных компонентов. Это же соотношение получается при сопоставлении с исследуемых растворов ($2,10 \cdot 10^5$) со значением $\varepsilon_{ТГ}$, полученным нами в том же растворителе и равным $\sim 4,1 \cdot 10^4$. Степень связывания тантала в МТК и далее в соединение МТК-ТГ была установлена анализом последнего, выделенного из растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-7}$ моль Та (V), на содержание тантала по [15], после его полного разрушения 1 мл 16 М HNO_3 и последующей нейтрализации КОН. При этом были поставлены и контрольные опыты. Поправки на них оказались незначительными ($A_{хол} \leq 0,010$).

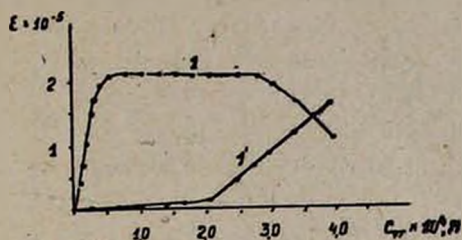


Рис. 4. Зависимость значений ε ацетоновых растворов соединений ТГ с МТК (1) и изополимолибдат-ионами (1') от концентрации ТГ.

$$C_{Ta}^V = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{Mo}^{VI} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ М}; pH_K 3,5, pH_C 0,35.$$

Соединение МТК-ТГ было проанализировано также на содержание молибдена (VI) одним из вариантов роданидного метода [16], после его полного разрушения 2,5 мл конц. H_2SO_4 . Результаты анализа соединения МТК-ТГ на содержание Мо и Та, приведенные в табл. 2, говорят о том, что независимо от кислотности в процессе образования МТК-ТГ стабилизирует и количественно выделяет насыщенный 12-молибдотанталат. Интересно отметить, что использование красителей метиленового синего в аналогичных концентрационных условиях приводит к стабилизации 8-МТК [15]. Тем самым доказываются сложность и ступенчатость процесса образования МТК в растворе и теоретическая значимость реакций гетерополиоксидов с ОК, приводящих к стабилизации гетерополиоксидов различных по молибдену рядов, зачастую при одинаковых условиях.

Использование окраски ацетоновых растворов соединения МТК-ТГ, как видно из рис. 6, создает возможность определять Та (V) в интервале $0,018 (C_n, S_r = 0,145) - 2,714 (C_n, S_r = 0,022)$ $\mu\text{кг Та/мл}$ ($n = 20$). $C_{min} = 0,015 \mu\text{кг Та/мл}$, что было определено на основании значений ОП 20 параллельных «холостых» растворов, по 3S-критерию. Допустимые количества посторонних и сопутствующих танталу элементов приведены в табл. 3. Определению мешают любые количества P^V , As^V , Ge^{IV} и Si^{IV} . Важно, что определению Та не мешает ниобий, если МТК получается при pH 3,5—4,1. Определение тантала в присутствии $\leq 10 \mu\text{кг Nb}^V$ осуществляется как и в случае его чистых ра-

створов. При наличии в растворе $10-100 \text{ мкг Nb}^V$, ввиду образования заметной мути ниобисевой кислоты, определение тантала проводится после предварительного центрифугирования растворов МТК до введения ТГ. При $\text{pH}_\kappa 1,2-2,3$ аналогичное соединение образует и Nb^V . При этом легко определяется сумма Ta^V и Nb^V .

Таблица 2

Результаты анализа твердофазного соединения
МТК-ТГ, полученного при $C_{\text{Ta}}=1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,
 $C_{\text{Mo}}=2,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{TГ}}=6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}_\kappa=0,35$,
 $V=10 \text{ мл}$, $\tau_{\text{выдерж}}=12-60 \text{ мин}$, $n=10$, $\rho=0,95$

pH_κ	$\text{Ta}^V, \text{моль} \cdot 10^7$	$\text{Mo}^{VI}, \text{моль} \cdot 10^7$	$\text{Mo}^{VI} : \text{Ta}^V$
1,3	$0,99 \pm 0,01$	$12,01 \pm 0,02$	12,13
2,4	$1,00 \pm 0,02$	$12,01 \pm 0,01$	12,01
3,5	$0,99 \pm 0,02$	$12,00 \pm 0,01$	12,13
4,0	$1,00 \pm 0,01$	$12,00 \pm 0,02$	12,00

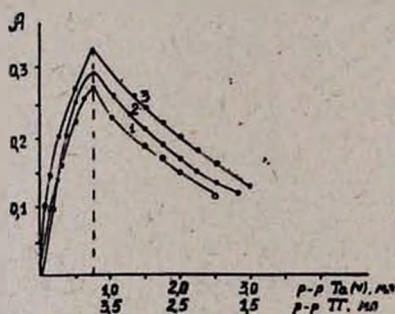


Рис. 5. Зависимость оптическая плотность (A) — состав изомолярных растворов. $\sum (C_{\text{TГ}} + C_{\text{Ta}^V}) = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH}_\kappa 0,50$, pH_κ :
1 — 4,0; 2 — 2,75; 3 — 1,45.

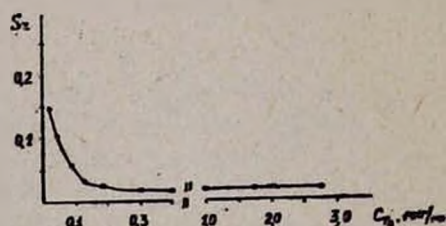


Рис. 6. Зависимость значений относительного стандартного отклонения от содержания тантала. $C_{\text{Mo}^{VI}}=2,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $C_{\text{TГ}}=6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH}_\kappa 3,5$; $\text{pH}_\kappa 0,35$.

Таким образом, соединение 12-МТК-5ТГ, которое характеризуется довольно высоким значением ϵ и количественно образуется в широких диапазонах концентраций компонентов, исключая одновременное образование изополимолибдатов ТГ, может быть использовано для количественной оценки следовых содержаний тантала в танталониобиевых рудах и других объектах, после предварительного отделения или тантала, или суммы ниобия и тантала каким либо известным способом.

Выполнение определения. 1—2 мл анализируемого раствора, содержащего 0,18—27,1 мкг Та (V), помещают в 10 мл коническую центрифужную пробирку, находящуюся в гнезде лабораторного штатива. Затем добавляют 0,5 мл 0,06 M раствора Na_2MoO_4 и соответствующее количество HNO_3 для создания $\text{pH} 1,2-4,1$ в объеме 5 мл, доводят объем

до 5 мл водой, хорошо размешивают и оставляют на 12—20 мин для количественного образования МТК. Далее добавляют 0,7—2,0 мл 4 М HNO_3 , 0,5 мл 0,1% ТГ, доводят объем водой до 10 мл (рН раствора 0,25—0,75) и размешивают до заметного появления хлопьев ассоциата ТГ с МТК. Осадок ассоциата отделяют центрифугированием раствора при 3000 об/мин в течение 2 мин и последующей декантацией. Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона, содержащих 0,5 мл 4 М HNO_3 , и полученный раствор фотометрируют при 620 нм. Одновременно в тех же концентрационных условиях проводят «холостой» опыт ($A_{\text{хол}} \leq 0,005$ при $l = 0,1$ см). Количество тантала (V) определяют по градуировочному графику, полученному при аналогичных концентрационных условиях.

Таблица 3

Допустимые молярные соотношения посторонних ионов при определении $1 \cdot 10^{-7}$ моль тантала. рН_к 4,0

Ион (Э)	$C_{\text{Э}} : C_{\text{Ta}}$	Ион (Э)	$C_{\text{Э}} : C_{\text{Ta}}$
K	120 000	F ⁻	300
Na	120 000	F ⁻ (+H ₃ BO ₃)	4 000
Li	80 000	Fe (+H ₃ BO ₃ + F ⁻)	3 000
Co	70 000	V	300
Mg	60 000	C ₂ O ₄ ²⁻	160
Sr	60 000	H ₄ C ₄ O ₆ ²⁻	150
B	40 000	ЭДТА	40
Ni	40 000	Zr	20
Cu	30 000	Ti	17
Ba	12 000	Al	12
Cr ^{VI}	10 000	Ga	10
Ca	10 000	W	6

ՄՈՒԻՐԳԵՆԱՏԱՆՏԱԼԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈՒԹՔՎԻ ԵՎ ՏՈՒՌԻԴԻՆԱՅԻՆ
ԵՐԿՆԱԿՈՒՅՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Վ. ՄԻՐՋՈՏԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ рН 1,2—4,1 պայմաններում գոյացած մոլիբդենատանտալական թթուն (УСР) рН 0,25—0,75 միջակայքում քանակապես փոխազդում է հիմնային ներկանյութ տոլուիդինային երկնագույնի հետ, առաջացնելով հինգտեղակալված դժվարալուծ աղ:

Որոշված են մոլիբդեն-իոնի, ներկանյութի և տանտալի (V) օպտիմալ կոնցենտրացիոն պայմանները, որոնց դեպքում ներկանյութի հասարակ աղերը չեն առաջանում, իսկ հետազոտվող միացությունը ապահովում է քանակական ելք:

Պարզված է, որ առաջանում է 12-րդ շարքի *USP*-ի հինգսեղակալված իոնական ասոցիատ: Վերջինիս կիրառմամբ մշակվել է տանտալի (V) որոշման զգայուն ֆոտոմետրիական եղանակ ($E = 2,1 \cdot 10^3$, $C_{\min} = 0,015$ մկգ/մլ, $C_{\text{lower}} = 0,018$ մկգ/մլ, $C_{\text{upper}} = 2,714$ մկգ/մլ):

Մեթոդը ընտրողական է բազմաթիվ էլեմենտների, այդ թվում նիոբիումի հանդեպ:

INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN MOLYBDOTANTALIC HETEROPOLYACID AND TOLUIDINE BLUE

F. V. MIRZOYAN, **V. M. TARAYAN** and A. A. KARAPETIAN

It has been established that the molybdotantallic acid (MTA) formed in a pH range of 1.2–4.1 reacts quantitatively with the alkaline dye toluidine blue (TB) forming a hardly soluble five-substituted salt in a pH interval of 0.25–0.75. The optical concentrations of molybdenum ions, the dye and tantalum(V) have been found when no simple salts of the dye are formed, whereas the compound under investigation is obtained in quantitative yields. It has been demonstrated that an ionic associate of five-substituted MTA of the 12th series is formed. A highly sensitive photometric method has been developed for the determination of tantalum (V) [$E = 2.1 \cdot 10^3$, $C_{\min} = 0.015 \mu\text{g/ml}$, $C_{\text{lower}} = 0.018 \mu\text{g/ml}$, $C_{\text{upper}} = 2.714 \mu\text{g/ml}$]. The proposed method has been found to be selective with regard to numerous elements.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Guyon J. C. — Anal. Chim. Acta, 1964, vol. 20, № 4, p. 395.
2. Авт. свид. № 673609 (1979), СССР/Забоева М. И., Семьянников В. Н., Пейхвассер Н. Н. — Бюлл. изобр. 1979, № 26.
3. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. М., Лауэр Р. С. — ЖАХ, 1958, т. 13, № 4, с. 396.
4. Лауэр Р. С., Полуэктов Н. С. — Зав. лаб., 1959, т. 23, № 8, с. 903.
5. Алимарин И. П., Макарова С. В. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 1, с. 90.
6. Макарова С. В., Алимарин И. П. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 7, с. 847.
7. Donaldson E. M. — Talanta, 1983, vol. 30, № 7, p. 497.
8. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 596.
9. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1970, т. 13, № 9, с. 1573.
10. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 10, с. 945.
11. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — ЖАХ, 1972, т. 37, № 1, с. 19.
12. Дорош В. М. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 8, с. 961.
13. Павлова Н. Н., Блюм И. А. — Зав. лаб., 1962, т. 28, № 11, с. 1305.
14. Макарова С. В., Алимарин И. П. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 5, с. 564.
15. Авт. свид. № 1081127 (1983), СССР/Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. № 11 (1984).
16. Мирзоян Ф. В., Тараян В. М. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 7, с. 1293.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАЗИНА И МЕТАЗИНА ЭОЗИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Л. Г. МУШЕГЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и М. А. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

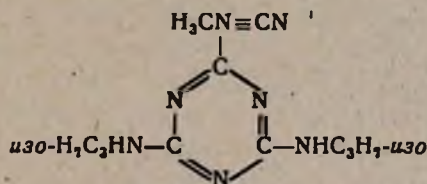
Поступило 12 IV 1985

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения сульфазина и метазина эозином. Установлены оптимальные условия определения: pH водной фазы 9—11,3, пределы обихаржения 0,9 (сульфазин) и 0,7 мкг/мл (метазин), градуировочный график прямолинеен до концентрации 150 и 120 мкг/мл для сульфазина и метазина, соответственно. Метод применен для определения гербицидов в воде и картофеле. Диапазон определяемых содержаний сульфазина в воде 0,06—6,0 мкг/л, метазина в картофеле 0,2—15,0 мкг/кг, в воде 0,07—7,5 мкг/л.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 7.

Для определения производных триазина, используемых в качестве гербицидов, применены потенциометрический, колориметрический и спектрофотометрический методы [1], среди которых низким пределом обнаружения выгодно отличается последний.

В последнее время для борьбы с сорняками овощных культур применяются метазин—2-(N-метил-N-цианаминo)-4,6-бисизопропиламино-симм-триазин—и его сернокислая соль—сульфазин.



Вследствие малой растворимости более удобным для применения является сульфазин, который в почве и растениях превращается в метазин. Ранее нами был предложен экстракционно-абсорбциометрический метод определения этих веществ [2, 3].

Настоящее сообщение посвящено разработке экстракционно-флуориметрического метода их определения.

Экспериментальная часть

Стандартные растворы метазина и сульфазина готовили растворением навесок препаратов соответственно в дихлорэтано и дистиллированной воде. Раствор эозина (тетрабромфлуоресцеин) готовили растворением навески красителя в соответствующем буфере. Равновесные значения pH водной фазы измеряли стеклянным электродом с применением потенциометра pH-340. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А, а спектры флуоресценции—на спектрофлуориметре «Перкин-Элмер MPF-43». Интенсивность флуоресценции эк-

страктов измеряли на приборе, сконструированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1 [4]. Флуоресценцию возбуждали лампой накаливания и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве скрещенных светофильтров применяли образцовые цветные стекла: первичные СС4+С36—21 ($\times 2$) + СЗС-22, вторичные ОС-13.

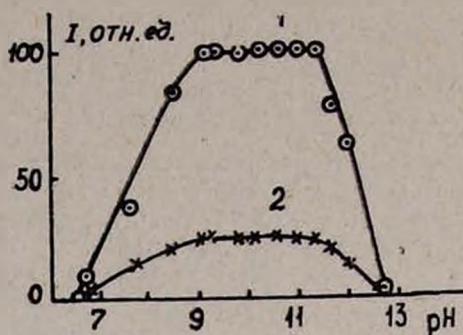


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов эозината сульфазина (1) и эозина от кислотности водной фазы ($C_{\text{сульф.}} = 3,6 \cdot 10^{-5} M$, $C_{\text{эозина}} = 3,0 \cdot 10^{-4} M$; $V_{\text{водн.}} = V_{\text{орг.}} = 5 \text{ мл.}$

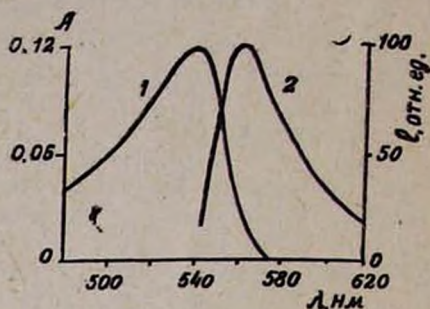


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) дихлорэтановых экстрактов эозината сульфазина.

Сульфазин и метазин с эозином образуют экстрагируемый дихлорэтаном ионный ассоциат, экстракты которого имеют яркую желто-зеленую флуоресценцию. При применении дихлорэтана в качестве экстрагента извлечение простой соли красителя незначительно. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы изучена в интервале pH 6—13. Как видно из рис. 1, дифференциальная интенсивность флуоресценции экстрактов имеет постоянное и максимальное значение в интервале pH 9,0—11,3. При этих значениях pH эозин находится в форме R^{2-} [5, 6]. Максимумы на спектрах возбуждения и светопоглощения дихлорэтановых экстрактов эозина, полученных из водных фаз при pH 10,2, находятся в области $\lambda = 520 \text{ нм}$, а флуоресцентного излучения—540 нм. Образование ионного ассоциата приводит к батохромному смещению полосы поглощения. Соответствующие максимумы экстрактов ионных ассоциатов находятся в областях длин волн 540 и 560 нм. Максимальное извлечение ионных ассоциатов дихлорэтаном наблюдается при содержании 8-кратного избытка эозина по отношению к метазину и сульфазину в водной фазе. Дальнейшее повышение концентрации красителя не приводит к изменению дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов. Фактор извлечения (R) ионных ассоциатов был определен методом повторного экстрагирования [7]. При установленных оптимальных условиях и равных объемах водной и органической фаз $R = 0,90$. Равновесие распределения ионного ассоциата между контактирующими фазами наступает при совместном встряхивании в течение 1 мин. Интенсивность флуоресценции экстрактов остается неизменной в течение су-

ток. Предел обнаружения, определенный по 3S критерию ($n=20$), составляет 0,9 и 0,7 мкг/мл для сульфазина и метазина, соответственно. Градуировочный график остается прямолинейным до содержания 150 ($n=6$, $Sr=0,08$) для сульфазина и 120 мкг/мл ($n=6$, $Sr=0,08$) для метазина.

На основе полученных данных разработан метод экстракционно-флуориметрического определения сульфазина и метазина в воде и овощах.

В табл. 1 приведены значения пределов обнаружения и диапазоны определяемых содержаний сульфазина и метазина экстракционно-флуориметрическим методом определения.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

Параметры	Сульфазин	Метазин	
	в воде, мг/л	в воде, мг/л	в картофеле, мг/кг
Предел обнаружения ($n = 20$, 3S критерий)	0,035	0,045	0,09
Нижняя граница определяемых содержаний ($n = 12$)	0,06 ($Sr = 0,18$)	0,07 ($Sr = 0,2$)	0,2 ($Sr = 0,015$)
Верхний предел определяемых содержаний ($n = 6$)	6,0 ($Sr = 0,06$)	7,5 ($Sr = 0,08$)	15 ($Sr = 0,08$)

Методика определения сульфазина в воде

Для извлечения сульфазина 100 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку, добавляют 5 мл дихлорэтана и встряхивают в течение 3 мин , экстракт отделяют. Эту операцию повторяют дважды. Объединенные экстракты (15 мл) обезвоживают, пропуская через слой безводного сульфата натрия, фильтрат помещают в фарфоровую чашку и на водяной бане выпаривают до объема 2—3 мл . Последний переводят в делительную воронку, ополаскивают чашку 2—3 мл дихлорэтана и присоединяют к экстракту, находящемуся в делительной воронке. К 5 мл экстракта добавляют 3 мл буферного раствора (тетраборат- NaOH с $\text{pH } 10,5$), 2 мл 0,1% эозина и экстрагируют в течение 1 мин . После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. Содержание сульфазина определяют по градуировочному графику или методом добавок. Результаты приведены в табл. 2.

Методика определения метазина в картофеле

Так как сульфазин растворим в воде, а метазин нет, то в целях защиты овощных культур в качестве гербицида применяется сульфазин, который вследствие гидрослиза превращается в метазин. Поэтому определение остаточных количеств в овощах сводится к определению метазина. 50 г чисто вымытого и измельченного картофеля помещают в колбу с притертой пробкой, заливают дихлорэтаном до покрытия про-

бы, оставляют на 4—6 ч, периодически встряхивая (можно оставить на ночь). Отдаленный дихлорэтановый экстракт помещают в фарфоровую чашку. Остатки картофеля еще дважды обрабатывают дихлорэтаном (по 20 мл) и объединенные экстракты фильтруют через безводный Na_2SO_4 два раза. Отфильтрованный экстракт в фарфоровой чашке выпаривают на водяной бане до 2—3 мл, переводят в делительную воронку, ополаскивают 2—3 мл дихлорэтана (общий объем дихлорэтана 5 мл). Далее поступают так, как описано в методике определения сульфазина. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Определение содержания сульфазина в воде методом добавок
($n = 6$, $r = 0,95$)

Стандартный образец, С-10, мг/л	Сульфазин		С-10, мг/л	Sr	$(C \pm \sigma) \cdot 10$ мг/л
	добавлено, мкг	найдено, мкг			
4,2	20,85	65,07	4,42	0,12	$4,4 \pm 0,5$
	41,7	86,13	4,4	0,3	$4,4 \pm 0,6$
	62,55	109,09	4,38	0,15	$4,4 \pm 0,7$
	83,4	132,06	4,4	0,15	$4,4 \pm 0,7$
	104,25	141,63	4,42	0,16	$4,4 \pm 0,7$
	125,1	155,03	4,36	0,17	$4,4 \pm 0,8$

Таблица 3

Определение содержания метазина в картофеле методом добавок

Метазин, мкг		С, мг/кг	Sr	$(C \pm \sigma)$, мг/кг
добавлено	найдено			
25,0	78,8	1,07	0,09	$1,1 \pm 0,2$
50,0	111,3	1,22	0,06	$1,2 \pm 0,2$

ՍՈՒՎԱԶԻՆԻ ԵՎ ՄԵՏԱԶԻՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖԼՈՐՈՐԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՈՋԻՆՈՎ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Լ. Դ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Մ. Ա. ԲԱՐԱՅԱՆ

Մշակված է սուլֆազինի և մետազինի էոզինով որոշման էքստրակցիոն—ֆլուորիմետրիական եղանակ: Որոշման օպտիմալ պայմաններում ջրային ֆազի pH-ը 9-11,3 է: Որոշման ջածր սահմաններն են 0,9մկգ/մլ սուլֆազինի և 0,7մկգ/մլ մետազինի դեպքում: Աստիճանավորման գրաֆիկը գծային է մինչև 150 և 120 մկգ մլ, համապատասխանաբար:

Եղանակը կիրառվել է ջրում սուլֆազինի և կարտոֆիլում մետազինի որոշման համար:

EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF SULPHAZINE AND METHAZINE

Ye. N. HOVSEPIAN, L. G. MUSHEGHIAN, L. H. GRIGORIAN
and M. A. BABAYAN

An extractive-fluorimetric method for sulphazine and methazine determination with eosine has been worked out. The optimal conditions of determination are: water phase pH values of 9-11.3, lower detection limits of 0.9 *mcg/ml* (sulphazine) and 0.7 *mcg/ml* (methazine). The calibration diagram is linear up to 150 *mcg/ml* and 120 *mcg/ml* for sulphazine and methazine respectively.

The method has been applied to sulphazine determination in water and methazine determination potatoes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа пестицидов, пер. с англ. под ред. Н. Н. Мельникова. М., Химия, 1967.
2. Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г., Бабалян М. А. — Химия и хим. технология, 1983, т. 2, с. 70.
3. Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г. — Химия и хим. технология, 1985, с. 3.
4. Щербов Д. П., Плотнокова Р. В., Капительный М. А. — Зав. лаб., 1965, т. 32, № 4, с. 485.
5. Матвеев М. А., Щербов Д. П., Ахметова С. Д. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 6, с. 1049.
6. Мчедлов-Петросян И. О., Адамович Л. П., Никитина П. Е. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 8, с. 1495.
7. Блюм И. А. — Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., Наука, 1970, стр. 34.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 413—431 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.413.15 : 66.094.46

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРОПРЕНА

Г. С. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 17 V 1985

Важная роль хлоропрена в химической промышленности стимулирует многочисленные исследования в области его синтеза и совершенствования технологии. В настоящем обзоре проведен анализ литературного материала по получению хлоропрена и создания малоотходной технологии.

Благодаря способности полимеризоваться с образованием эластомеров, обладающих рядом ценных свойств [1], хлоропрен является одним из важнейших мономеров тяжелого органического синтеза. Из двух промышленных способов получения хлоропрена (из ацетилена или бутадиена) в настоящее время более 90% от общего объема мирового выпуска приходится на долю бутадиенового способа [2], который интенсивно изучается с целью усовершенствования отдельных стадий технологического процесса—хлорирования бутадиена с образованием смеси 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) и 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1), изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 и дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен. В числе этих исследований особое место занимает изучение реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен. Это объясняется тем, что на долю заключительной стадии приходится значительное количество хлорорганических отходов и сточных вод из-за низкой селективности реакции. Исходя из этого проблемы интенсификации этого процесса и уменьшения доли побочных реакций весьма актуальны.

В настоящем обзоре проведен анализ литературных данных по изучению реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен—завершающей стадии синтеза хлоропрена из бутадиена. Для сравнения вкратце рассматриваются также другие способы получения хлоропрена.

1. Дегидрохлорирование водной щелочью

Получение хлоропрена дегидрохлорированием 3,4-ДХБ-1 впервые описано Нортрупом и Мускатом в 1930 г. [3]. Впоследствии реакция была изучена более глубоко (Мускат [4], Карозерс [5], Клебанский и сотр. [6], Пудовик [7]) и на ее основе был разработан препаративный способ получения хлоропрена из бутадиена.

Патент Беллингера [8] по получению хлоропрена из бутадиена был первым сообщением о создании промышленного процесса по новой технологии без применения взрывоопасных ацетилена и моновинилацетилена. Стадию дегидрохлорирования предлагалось осуществлять водным раствором гидроокиси натрия при 60—130°. Было показано, что в этих условиях дихлорбутен легко дегидрохлорируется с образованием хлоропрена, который непрерывно удаляется. Впоследствии было предложено проводить реакцию при конверсии исходного 3,4-ДХБ-1 ~80% и из реакционной зоны отгонять смесь хлоропрена, водяного пара и 3,4-ДХБ-1, что будет способствовать уменьшению количества полимерных веществ и загрязнения водных стоков органическими примесями, главным образом, димерами хлоропрена [9]. После стадии дегидрохлорирования полученный хлоропрен предусматривается промывать щелочью, ректификацией отделять присутствующие в хлоропрене 2—3% α -хлоропрена и до 2% ацетальдегида. В рассматриваемом способе отмечаются следующие недостатки: невысокая селективность (до 94%), коррозия оборудования и невозможность полностью

ингибировать полимеризацию хлоропрена. Было установлено, что коррозия в основном происходит по причине гидролиза 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 в газовой фазе с выделением газообразного хлористого водорода. Пары хлористого водорода и воды катализируют полимеризацию хлоропрена и приводят к осаждению полимеров на стенках реактора и ректификационных колонн. Слой осевших полимеров затрудняет доступ реакционной щелочи к стенкам реактора, под ним коррозия металла соляной кислотой значительно ускоряется и происходит даже в нижней части реактора, покрытой слоем щелочи.

Поскольку коррозия оборудования является одним из наиболее трудноразрешаемых вопросов в производстве хлоропрена, для изготовления оборудования был разработан специальный сплав, не содержащий железа [10]. Исключение железа из конструкционных материалов, значительно уменьшает вред, наносимый кислотной коррозией, а также предотвращает катализируемые ионами железа полимеризацию хлоропрена [11] и обратную изомеризацию 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 [12] с последующим образованием α -хлоропрена и продуктов гидролиза 1,4-ДХБ-2.

Другим способом уменьшения полимеризации хлоропрена (следовательно, и коррозии аппаратуры) является тщательное удаление кислорода из водного раствора щелочи (кипячением) и из газовой фазы, осуществлением процесса в атмосфере инертных газов [8—10].

Для предотвращения описанного автокатализируемого коррозионно-полимеризационного процесса при водно-щелочном дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 предложено осуществлять реакцию под давлением 1,4—2 атм [13].

Учитывая затруднения, возникающие при совмещении процесса дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 с одновременной ректификацией полученного хлоропрена, предлагается разделить операции получения хлоропрена и его ректификации [14—16].

Описанные примеры усовершенствования процесса дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1, ограничивающиеся технологическими приемами, оказываются или недостаточно эффективными [8—10], или увеличивают число стадий достаточно сложного процесса получения хлоропрена [13—16].

С целью предотвращения полимеризации и коррозии при водно-щелочном дегидрохлорировании предложено проводить реакцию в присутствии несмешивающегося с водой и не вызывающего полимеризацию хлоропрена растворителя, с температурой кипения выше, чем у α -хлоропрена [17—19]. Для процесса удобны высококипящие растворители—октан, толуол, ксилол, 2,3-дихлорбутан, хлорбензол и дихлорбензол. Особый интерес представляет использование в качестве растворителя 2,3-дихлорбутана, образующегося при хлорировании 2-бутена, основной примеси в бутадиене; тем самым обосновывается возможность получения хлоропрена из смеси бутадиена и 2-бутена без их предварительного разделения. Однако дегидрохлорирование 2,3-дихлорбутана приводит к 2-хлор-2-бутену, который невозможно отделить от хлоропрена ректификацией, что, по нашему мнению, является ос-



новным препятствием для промышленного получения хлоропрена из смеси бутадиена и 2-бутена.

Предложено использовать в качестве растворителя избыток 3,4-ДХБ-1 [17], что, по-видимому, упрощает проблемы регенерации растворителя и ректификации хлоропрена, однако в этом случае следует предусмотреть выделение 3,4-ДХБ-1 из сточных вод и возврат в процесс.

Уменьшение полимерообразования при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 может быть достигнуто применением различных радикальных ингибиторов. Для ингибирования полимеризации хлоропрена в водной фазе целесообразно использовать гидросульфиды и сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов [20, 21], нитрит натрия [18], сульфит натрия [22], различные меркаптаны и меркаптиты [23]. Для органической фазы применяются фенотиазин, 2,5-дитретбутил-*p*-крезол [22, 24], тиомочевина, сероуглерод [23], пикриновая кислота [8, 9], тиоцианаты, тиосалицилаты и алкилксантогенаты щелочных металлов [25, 26], муравьиный альдегид [27], третбутилпирокатехин [16], *N*-нитрозо-*N*-метиламин [28].

В работах Беллингера [8, 9] полимеризация хлоропрена в газовой фазе и на стенках ректификационных колонн предотвращается подачей 20% раствора едкого натра и использованием окиси азота в смеси с инертным газом.

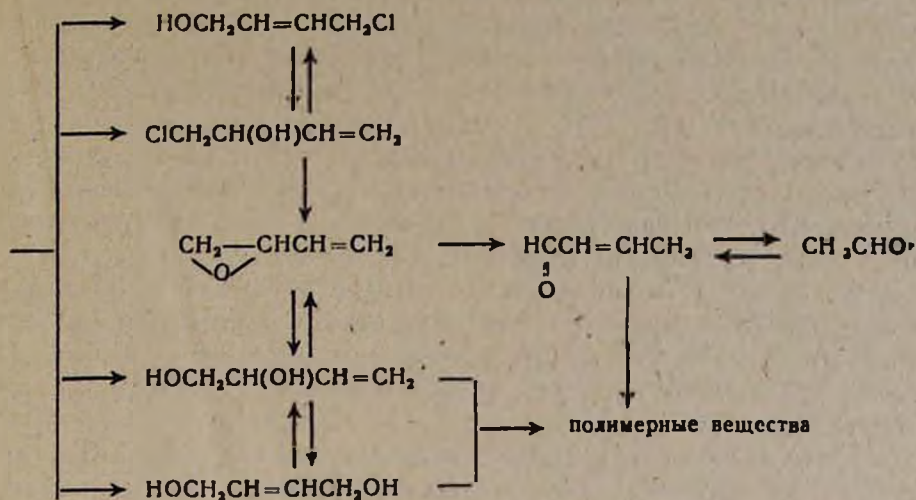
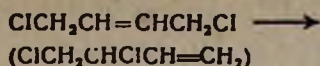
Наряду с коррозией и полимеризацией очень важным для промышленного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 оказался вопрос ингибирования образования или удаления примеси ацетальдегида.

В наиболее раннем сообщении о создании промышленного процесса получения хлоропрена из бутадиена [8] примесь ацетальдегида в целевом продукте удаляется ректификацией и орошением хлоропрена водным раствором щелочи. В более поздних патентах [29, 30] для уменьшения количества ацетальдегида предусматривается в реакционную смесь подавать аммиак с последующей экстракцией хлоропрена растворами солей аммония.

После промывки количество ацетальдегида уменьшается до 2 мг/л и не мешает впоследствии при полимеризации хлоропрена [12]. Тщательно изучен состав продуктов побочной реакции гидролиза 3,4-ДХБ-1 и его примеси—1,4-ДХБ-2 [31]. Предложена следующая схема образования и дальнейших превращений продуктов гидролиза дихлорбутенов.

Найдено, что наибольший вклад в образование ацетальдегида при гидролизе дихлорбутенов вносит маршрут: дихлорбутен→хлоргидрин→1,2-эпокси-3-бутен→кротоновый альдегид→ацетальдегид. Показано, что осуществлением дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 при низких температурах концентрированными растворами щелочи в условиях межфазного катализа ингибируется побочная реакция гидролиза дихлорбутенов, увеличиваются скорость и селективность образования хлоропрена [32].

Имеется сообщение [33] и по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 электрощелочами без отделения едкого натра от поваренной соли.



2. Дегидрохлорирование спиртовыми растворами щелочи и алкоголятами щелочных металлов

Для увеличения скорости и селективности дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 эффективным оказалось проведение реакции в среде спиртов. Применение спиртовых растворов щелочи позволяет осуществлять реакцию при сравнительно низких температурах, уменьшает выход продуктов гидролиза и значительно облегчает борьбу с коррозией. Однако введение в процесс растворителя существенно усложняет технологию: возникают вопросы регенерации растворителя и его удаления из целевого продукта и сточных вод.

Очень важным является выбор подходящего растворителя: используемый спирт должен хорошо растворять щелочь, легко отделяться ректификацией от целевого продукта, полностью удаляться из сточных вод для возвращения в производственный цикл.

В первых сообщениях по алкогольному дегидрохлорированию предлагалось использование метилового и этилового спиртов [34—37]. Метанол и этанол удобны тем, что сравнительно хорошо растворяют гидроокись натрия и позволяют проводить реакцию в гомогенных условиях. Существенным недостатком являются их близкие к хлоропрену температуры кипения, что усложняет отделение от целевого продукта. Так, Ямахара и сотр. [34] осуществляют дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 едким натром в водно-метанольном растворе при 30—50°. Отношение воды к метанолу 1—6:1. Присутствие спирта существенно ускоряет реакцию, позволяет снизить температуру, а вода необходима для того, чтобы увеличить растворимость щелочи в реакционной среде и предотвратить осаждение хлористого натрия в конце реакции.

Отличием работы [35] является то, что дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 осуществляется 10% раствором гидроокиси натрия в этиловом:

спирте, с меньшим количеством воды. Выход хлоропрена 90%, а содержание α -хлоропрена 0,34%. Для уменьшения образования полимерных веществ в реакционную смесь добавляют ~0,2% фенотиазина. Снижение выхода α -хлоропрена, по-видимому, связано с температурой реакции. Недостатком работы является использование растворителя в большом избытке из-за ограниченной растворимости щелочи в безводном спирте.

Работы [36—38] характеризуются тем, что дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 осуществляется при температурах выше точки кипения хлоропрена (59,4°) в присутствии C_2 — C_4 спирта, с отделением азеотропной смеси, содержащей хлоропрен, при 70—90°.

В отличие от водно-щелочного дегидрохлорирования, в котором совмещение реакционного и ректификационного процессов позволяет получать очищенный хлоропрен, дегидрохлорирование спиртовой щелочью существенно усложняется последующими стадиями разделения спирта и целевого продукта.

Предложено осуществлять дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 при 75—125° раствором щелочи в двухфазной системе, состоящей из спирта и воды [39]. Количество спирта в смеси составляет 40—90%. При использовании пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового спиртов хлоропрен получают с выходом 98%, а конверсия 3,4-ДХБ-1 составляет 100% вследствие использования щелочи в избытке к дихлорбутену. Ацетальдегид в продуктах реакции отсутствует несмотря на высокую температуру и наличие воды. Очевидно, из небольшого объема водной фазы, насыщенной хлоридом натрия и щелочью, 3,4-ДХБ-1 высаливается в органическую фазу, где гидролиз дихлорбутена исключается. Значительный выход α -хлоропрена (1,2%) объясняется сравнительно высокой температурой реакции, что ограничивает применение способа.

Оригинальный способ дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 спиртовой щелочью предложен японскими авторами [40]. Реакцию осуществляют в ректификационной колонне при 60—70°. В совмещенном процессе дегидрохлорирования и ректификации хлоропрен получают с верха колонны, а отработанный раствор щелочи и хлористого натрия выводится снизу. В зависимости от характера используемого растворителя предусматривается отделение спирта из кубовой части колонны (пропиловый, бутиловый, изобутиловый) или вместе с хлоропреном (метиловый, этиловый). Выход хлоропрена после ректификации 96 мол. %.

Синода при изучении скорости дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в водно-спиртовых смесях при 30° 0,1 н раствором гидроокиси натрия показал, что скорость реакции уменьшается в ряду [41]: $\text{изо-}C_3H_7OH$ (0,529) > C_2H_5OH (1,164) > C_3H_7OH (1,165) > $\text{втор-}C_4H_9OH$ (1,236) > C_4H_9OH (1,305) > $\text{изо-}C_4H_9OH$ (1,320) > $C_5H_{11}OH$ (1,487) > $C_6H_{13}OH$ (1,72) > CH_3OH (2,039) (в скобках указаны логарифмы констант скоростей реакции),

Из этих данных сделан вывод, что скорость реакции уменьшается линейно с увеличением энергии ионизации спирта и проходит через максимум в зависимости от его диэлектрической постоянной.

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 бутилатом натрия в бутиловом спирте описывается также в патентах [42—46]. Использование бутилового спирта в реакции целесообразно вследствие его ограниченной растворимости в воде ($\sim 9\%$) и высокой (по сравнению с другими доступными спиртами) температуры кипения. Это облегчает последующее отделение растворителя как от целевого продукта, так и от сточных вод. Недостатком метода является ограниченная растворимость щелочи и хлористого натрия в бутиловом спирте, что связано с техническими трудностями при осуществлении процесса в промышленном масштабе. Для удаления осадка хлористого натрия реакцию смесь обрабатывают водой, слой бутанола отделяют и возвращают в процесс.

Высокие выходы хлоропрена ($\geq 98\%$) достигаются также применением в реакции тетрагидрофурурилового спирта, который хорошо растворяет едкий натр (используются 15—30 % растворы) и имеет низкую летучесть [47—50]. Конверсия дихлорбутена в процессе достигает 94 %, а количество побочных продуктов не превышает 0,4 %, что позволяет использовать хлоропрен для полимеризации без очистки.

Наряду с бутиловым и тетрагидрофуруриловым спиртами очень удобными при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 оказались алкокситанолы [51, 52]. Предотвращение осаждения хлористого натрия достигается проведением реакции смесью водной щелочи и спирта 1:1. Авторы подтверждают отсутствие побочных продуктов и возможность получения хлоропрена без дополнительной ректификации. Хотя образование полимерных веществ при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 спиртовыми растворами щелочи незначительно, некоторые авторы предусматривают специальные предосторожности (бескислородные условия [53] или ингибиторы [34, 54]) для предотвращения полимеризации хлоропрена.

Таким образом, дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен спиртовыми растворами щелочи или алкоголятов щелочных металлов позволяет увеличить скорость реакции и селективность по целевому продукту, уменьшить полимеризацию и исключить коррозию оборудования. Однако применение спиртов связано с появлением таких осложнений как: 1) ограниченная растворимость гидроокиси натрия в спиртах; 2) дополнительные операции отделения спирта от хлористого натрия и воды, выделяющейся во время реакции, регенерация и возвращение в производство; 3) очистка хлоропрена от примесей растворителей.

3. Дегидрохлорирование водной щелочью в присутствии катализаторов межфазного переноса

Катализаторы межфазного переноса для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен использовались Кемпбеллом и сотр. [55, 56]. В качестве катализаторов были предложены четвертичные аммониевые соли общей формулы $RR_1R_2R_3N^+Cl^-$, где $R-R_3$ —алкильные группы C_1-C_{20} . Высокую каталитическую активность проявляют катализаторы, содержащие, по крайней мере, одну длинноцепочную алкильную груп-

пу C_6-C_{20} (лучше $C_{12}-C_{18}$). Положительный эффект на активность катализатора оказывает наличие в молекуле одной арилильной группы (бензил) и, по крайней мере, одной гидроксильной или эфирной группы в β -положении к атому азота в двух оставшихся короткоцепочных алкильных группах C_1-C_3 . Установлено, что природа аниона на реакцию дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 практически не влияет.

Из четвертичных аммониевых солей нашли широкое применение в органическом синтезе катализаторы диметилбензил- ($C_{10}-C_{18}$ алкил)- (катамин АБ), ди (β -оксэтил)бензил ($C_{10}-C_{18}$ -алкил)- и триэтилбензиламмонийхлориды. Показано, что при осуществлении реакции водным раствором гидроокиси натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса содержание α -хлоропрена в продуктах реакции уменьшается до 0,2—0,5% [55, 56]. Кроме того, в условиях межфазного катализа возрастание концентрации щелочи приводит к увеличению конверсии 3,4-ДХБ-1 в отличие от некатализируемой реакции. При этом особенно подчеркивается роль катализаторов как поверхностно-активных веществ. Очевидно, что высокий каталитический эффект четвертичных аммониевых солей заключается не только в межфазном переносе (по классической схеме Старкса [57]), но и включает так называемый мицеллярный катализ, характерный для растворов поверхностно-активных веществ [58].

В работе [59] также было исследовано влияние различных четвертичных аммониевых солей и некоторых диполярных органических соединений на процесс дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен. Показано, что в присутствии катализаторов межфазного переноса скорость реакции резко возрастает. Уменьшение количества α -хлоропрена, полимерных веществ и растворенных органических примесей, по-видимому, связано с возрастанием скорости и селективности основной реакции. Кроме того, с возрастанием длины цепи алкильного радикала от C_8 до C_{18} активность катализатора возрастает. Эти данные также подтверждают, что действие четвертичных аммониевых солей включает как межфазный катализ, так и мицеллярный эффект.

Закономерности, обнаруженные при каталитическом дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в присутствии четвертичных аммониевых соединений, распространяются также на реакции с использованием третичных сульфониевых и четвертичных фосфониевых солей [60, 61]. Высокую активность проявляют катализаторы, имеющие одну длинноцепочную алкильную группу ($C_{10}-C_{18}$), а в двух (трех) короткоцепочных (C_2-C_3) гидроксильную группу в β -положении к атому азота. В обоих случаях характер аниона на реакцию не влияет. Эффективность сульфониевых и фосфониевых солей в качестве катализаторов межфазного переноса приближается к аналогичным по строению четвертичным аммониевым солям. В зависимости от строения катализатора конверсия 3,4-ДХБ-1 при комнатной температуре всего за 10 мин может достигать $\geq 99\%$. Селективность реакции при низких температурах ($< 50^\circ$) очень высока, и полученный хлоропрен, практически не содержащий

примесей, может без всякой очистки использоваться для полимеризации.

Крари предлагает проводить реакцию в присутствии циклических полиэфиров, как например, дициклогексил-18-крауна-6 [62]. При сравнении с данными [55, 56, 59] можно отметить, что по каталитической активности для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 краун-эфиры несколько уступают поверхностно-активным чегвертичным аммониевым солям.

Каталитическую активность в реакции водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 проявляют также окислы аминов, имеющие общую формулу RR_1R_2NO , где R, R_1 и R_2 —углеводородные остатки C_1 — C_{20} , возможно, замещенные гидроксильной, алкоксильной или другими группами [63].

Представляют интерес обобщения [64, 65] об использовании в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 комплексных катализаторов, состоящих из онневых солей или оксида триалкиламмония и активаторов, например, эфиров ортофосфорной кислоты.

В рассмотренных работах [56, 57, 65] отмечалось, что оптимальная концентрация щелочи при каталитическом дегидрохлорировании $\geq 15\%$, однако при практическом осуществлении в ходе реакции ее концентрация убывает. В случае непрерывного процесса при 10% молярном избытке гидроокиси натрия реальная его концентрация в реакционной массе соответствует 1—2%, а эти условия выпадают из оптимального интервала для каталитического процесса. С учетом этого факта разработан усовершенствованный процесс получения хлоропрена взаимодействием 3,4-ДХБ-1 с водным раствором гидроокиси щелочного металла таким образом, чтобы начальная концентрация щелочи составляла 30—35%, а конечная—25% [66]. В этих условиях молярное отношение щелочи к 3,4-ДХБ-1 составляет $\sim 3:1$. Реакцию осуществляют в присутствии 0,01—5% катализаторов межфазного переноса.

Представляет определенный практический интерес способ селективного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в присутствии 1,4-ДХБ-2 [67]. С этой целью разработаны условия дегидрохлорирования смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 (10—20°, 0,5—1 вес.% катализатора—катамина АБ, 10—30 мин), в которых доля дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 минимальная. При этом содержание α -хлоропрена в хлоропрене составляет 0,5%, что позволяет использовать мономер без дополнительной очистки.

Кинетические закономерности дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 водными растворами едкого натра изучены в [68—71]. Реакция имеет общий второй порядок и протекает в водной фазе, растворимость 3,4-ДХБ-1 в водной щелочи зависит от ее концентрации и температуры. Поэтому при увеличении концентрации $NaOH$ вследствие высаливания 3,4-ДХБ-1 наблюдаемые константы скорости реакции проходят через максимум в области 2—4 моль/л. При использовании катализаторов межфазного переноса, наоборот, реакция протекает в основном в органической фазе, поэтому высаливание 3,4-ДХБ-1 концентрированной щелочью способствует увеличению ее скорости. В катализируемой

реакции, по сравнению с некаталитической, энергия активации снижается от 72 до 13,5 кДж/моль, соответственно, при низких температурах скорость реакции выше на 3—4 порядка.

Установлено, что при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 20% водной щелочью при 90° выход хлоропрена зависит также от остаточной концентрации едкого натра [72]. При уменьшении остаточной щелочности от 2 до 1% выход хлоропрена меняется незначительно, а дальнейшее снижение до 0,5% приводит к резкому падению выхода хлоропрена.

4. Дегидрохлорирование водным раствором щелочи в присутствии добавок полярных соединений и поверхностно-активных веществ

В ряде публикаций [59, 66, 73—76] сообщается об использовании при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен добавок высших спиртов, диполярных апротонных растворителей, эфиров и полиэфиров, а также анионных поверхностно-активных веществ.

Для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 предлагается использовать каталитические количества 2,3-бутандиола, диэтилового эфира, 2-этоксид- или 2-метоксиэтанола, 1-метокси-2-пропанола, а также замещенные полиэтилен- и полипропиленгликоли [66].

Японские исследователи [73] разработали способ получения хлоропрена в присутствии 0,01—10% многоатомного спирта—сорбита. По своему каталитическому действию сорбит уступает катализаторам межфазного переноса и поэтому предпочтительны более высокие температуры—от 60 до 110°. По данным авторов, добавки сорбита уменьшают выходы побочных продуктов и полимерных веществ.

В работе [74] приводятся данные по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен водными растворами щелочи при 90—95° с добавками каталитических количеств высших алифатических спиртов (C_8 — C_{10}). В присутствии 5% (от 3,4-ДХБ-1) децилового спирта конверсия дихлорбутена достигает 98%, а селективность по целевому продукту—99%.

Если действие высших спиртов и алкоксиэтанолов в двухфазной реакции можно в какой-то мере объяснить образованием алкоголятов щелочных металлов на поверхности раздела фаз или же мицеллярным ускорением реакции, то в случае полиэфиров и сорбита действие катализаторов, по-видимому, напоминает межфазный катализ циклическими полиэфирами. Можно было ожидать, что добавки апротонных растворителей также будут катализировать реакцию дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1.

Действительно, имеются данные по каталитическому влиянию диполярных добавок на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 20% раствором едкого натра при 90—95° [57]. Показано, что в присутствии гексаметилфосфортриамида, диметилсульфоксида и N,N-диметилацетамида конверсия 3,4-ДХБ-1 возрастает от 80 до 98% по сравнению с водно-щелочным дегидрохлорированием, а образование полимерных веществ незначительно. Эффект катализатора увеличивается с возрастанием

его концентрации в реакционной смеси. В отличие от катализаторов межфазного переноса дипольные добавки практически не влияют на селективность реакции, которая остается в пределах 94%.

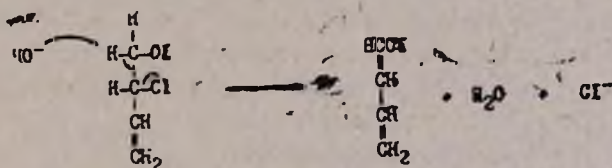
Известны работы по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 в присутствии анионоактивных ПАВ [75, 22]. Реакцию проводят при 80—120° водным раствором щелочи и до 5% (по 3,4-ДХБ-1) катализатора. В качестве катализатора используют щелочные или щелочноземельные соли высших жирных кислот. При этом выход хлоропрена достигает 98,7%.

Лаутербах и сотр. [76] предлагают в качестве эмульгатора использовать 0,05% олеилового эфира полигликоля; выход хлоропрена составляет 95%, а содержание побочных продуктов (в основном α -хлоропрена)—в среднем 2—3%.

Рассмотренные в этом разделе способы дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 занимают промежуточное положение между водно-щелочным и катализируемым органическими солями и триалкиламинооксидами процессами. Дипольные добавки и анионные ПАВ по эффективности значительно уступают межфазным катализаторам, поэтому реакции проводят при высоких температурах с одновременной отгонкой хлоропрена. Для такого процесса характерно большинство недостатков водно-щелочного некаталитического дегидрохлорирования.

5. Дегидрохлорирование слабыми основаниями

Основным побочным продуктом при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен является его изомер— α -хлоропрен. Образование α -хлоропрена в реакции возможно тремя путями: 1) дегидрохлорирование 1,4-ДХБ-2, присутствующего в виде примеси в 3,4-ДХБ-1; 2) изомеризация 3,4-ДХБ-1 в процессе реакции в 1,4-ДХБ-2 с последующим дегидрохлорированием и 3) атака гидроксил-ионом атома водорода у четвертого атома углерода молекулы 3,4-ДХБ-1.



Примесь 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1, используемом в технологическом процессе, составляет 0,1%, изомеризация 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 очень незначительна, а за короткий период реакции, особенно в каталитических условиях, при низких температурах (20—60°) пренебрежительно мала. Наиболее весомым фактором является третье из возможных направлений—конкурентная атака по водороду у четвертого С-атома. По-видимому, исходя из предположения, что уменьшение силы основания будет способствовать увеличению селективности образования целевого продукта, предложено осуществлять дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 карбонатами щелочных металлов [77]. Реакцию проводят при 85—100°, а применяемые углекислый калий или натрий используются

в виде 5—15% водных растворов. Для ингибирования полимеризации хлоропрена во время реакции в органическую фазу вводится трет-бутилкатехин, а в водную фазу добавляют нитрит натрия. Для увеличения скорости дегидрохлорирования реакцию можно проводить в среде спирта (пропиловый, бутиловый, амиловый, циклогексиловый и др.) или же использовать катализаторы межфазного переноса (третичные амины и четвертичные аммониевые соли) [78].

В ряде работ дегидрохлорирование проведено смесью гидроокиси кальция и сульфата натрия [79—80]. Побочно образующийся сульфат кальция предлагается использовать для получения гипса.

Специфично протекает дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен под действием аммиака. В работах [81—86] используется газообразный аммиак под избыточным давлением 0,5—25 кг/см² и при сравнительно низких температурах 30—80°. Во всех патентах без исключения реакцию проводят в среде высококипящих полярных апротонных растворителей: диметил-, диэтил-, дипропилсульфоксида, диметилформамида, ацето-, пропио- или бутиронитрила, нитробензола, ацетофенона и диметилацетамида. В патенте [80] сообщается о наличии примеси α -хлоропрена в хлоропрене 0,3—0,5%, а в остальных публикациях авторы указывают лишь на следы α -хлоропрена. В безводных условиях реакции исключаются также побочный гидролиз и образование ацетальдегида, уменьшается выход полимеров, поэтому полученный хлоропрен после удаления аммиака без дополнительной очистки можно использовать для полимеризации. Несмотря на перечисленные достоинства аммиачный способ получения хлоропрена в промышленность не внедрен из-за очевидных трудностей технологического оформления процесса: проведение реакции под давлением, необходимость особенно тщательной герметизации аппаратуры, неизбежные потери газообразного аммиака в атмосферу, трудность удаления твердого осадка хлористого аммония из реакционной среды.

В качестве оснований используются также другие амины. Так, Косака получил очень чистый хлоропрен обработкой 3,4-ДХБ-1 этилендиамином, диэтилентриамином или триэтилентетраамином, взятыми в 0,5—2-кратном молярном избытке [87]. Реакция происходит бурно, образование побочных продуктов ингибируется.

Несомненный препаративный интерес представляет сообщение по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 анионообменными смолами в гидроксильной форме, взятыми с 2—3-кратным молярным избытком четвертичных аммониевых групп относительно 3,4-ДХБ-1 при 35—45° [90]. При перемешивании в течение нескольких часов образуется очень чистый хлоропрен. Специфичность реакции настолько велика, что при дегидрохлорировании смеси, состоящей из равных количеств 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2, получается хлоропрен, не содержащий α -хлоропрена. Реакцию осуществляют в полярных растворителях—метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане и др. Недостатками способа являются: медленное протекание реакции, применение органических растворителей, невозможность повышения температуры реакции выше 45° из-за термического разложения ионообменной смолы, дороговизна используемых анио-

нитных смол. Кроме того, невозможно непрерывное осуществление процесса из-за необходимости регенерации гидроксильной формы ионообменной смолы.

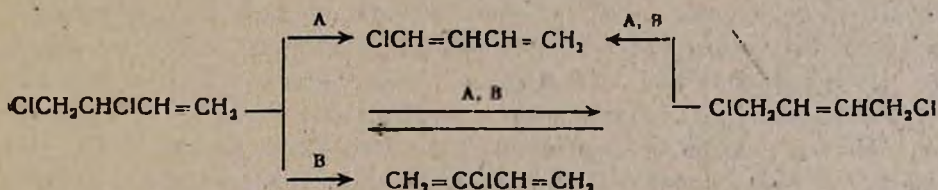
6. Каталитическое дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 в хлоропрен

Известен ряд работ по получению хлоропрена каталитическим дегидрохлорированием 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2. Разработка эффективного способа каталитического дегидрохлорирования представляет большой интерес, т. к. позволит создать более дешевый и экологически чистый процесс получения хлоропрена.

Французские исследователи показали, что во время взаимной изомеризации дихлорбутенов с использованием в качестве катализатора хлористой меди в среде хлороформа и нитрометана наблюдается побочная реакция отщепления хлористого водорода [89]. При 67° в присутствии 4% катализатора за 3 ч образуется 15% α -хлоропрена и 1,5% хлоропрена. Каталитически активны также соединения хрома, цинка, металлов IIIБ, IVБ, и VБ групп.

В патенте [90] предлагается способ получения смеси α - и β -хлоропренов дегидрохлорированием 3,4-ДХБ-1, 1,4-ДХБ-2 или смеси дихлорбутенов. С этой целью дихлорбутены нагревают вместе с арилфосфином или его гидрохлоридом, или четвертичным хлоридом фосфония при 50—200°. Как и в предыдущем случае, избирательность реакции невысока.

Томинага и сотр. [91] тщательно изучили каталитические превращения дихлорбутенов в паровой фазе при 150—250° и пришли к выводу, что направление реакции дегидрохлорирования зависит от характера используемого катализатора. Над кислотными катализаторами (А) образуется преимущественно α -хлоропрен (независимо от взятого изомера дихлорбутена), β -хлоропрен же образуется только на основных катализаторах из 3,4-ДХБ-1 (В).



По мнению авторов, образование α -хлоропрена происходит по E2, а β -хлоропрена—по E1cB механизму.

Как показал Синода [92—96], селективность реакции по хлоропрену возрастает при спирролизе 3,4-ДХБ-1 со спиртами или диэтиловым эфиром на активированной окиси алюминия. Выход хлоропрена возрастает при уменьшении времени контакта, увеличении температуры от 175 до 230° и увеличении количества диэтилового эфира или спирта.

По-видимому, аналогично предложенному в [91] пути происходит образование хлоропрена и в работе [97] при нагревании 1,4-ДХБ-2 в

среде диполярных апротонных растворителей с хлористым цинком, выход составляет 22%.

Исследования по получению хлоропрена каталитическим дегидрохлорированием проводились Чухаджяном и сотр. [98—100]. В качестве катализаторов испытаны цеолиты, модифицированные цеолиты, соли лития, натрия, калия и бария, нанесенные на пемзу, силикагель, диатомит, активированный уголь и другие пористые материалы. Была достигнута селективность по хлоропрену до 90%.

Изучены каталитические свойства комплексов палладия и некоторых лантанидов в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 до хлоропрена и винилацетилена [101—106]. Показано, что состав продуктов зависит от донорно-акцепторных свойств лигандов. Реакцию осуществляют при 150—220°, катализаторы осаждают на поверхность окислов алюминия, магния и кремния. В составе продуктов реакции, кроме хлоропрена, обнаруживаются α -хлоропрен и винилацетилен. Авторам не удалось осуществить селективного дегидрохлорирования, и этот недостаток снижает промышленную ценность предложенного способа.

Японскими исследователями разработан способ одновременного получения эфиров карбаминовой кислоты и хлоропрена. С этой целью 3,4-ДХБ-1 [107] или его смесь с 1,4-ДХБ-2 [108], полученную хлорированием бутадиена, контактируют при 150—200° с оксисоединениями или солями изотиоциановой кислоты в ацетоне, эфире, бензоле и др. Выход хлоропрена 95,6%.

7. Другие способы получения хлоропрена

Гидрохлорирование винилацетилена долгое время было единственным промышленным процессом получения хлоропрена [11, 109]. После создания промышленного способа на основе бутадиена сообщения об исследованиях, относящихся к получению хлоропрена гидрохлорированием винилацетилена стали редки [110, 111].

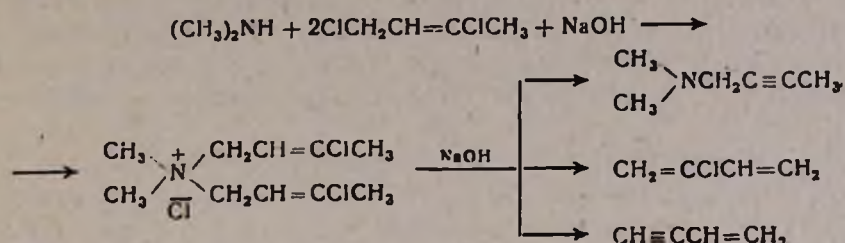
Несмотря на то, что промышленными являются только два метода получения хлоропрена, в литературе имеются многочисленные сообщения по другим способам. В первую очередь отметим дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (1,3-ДХБ-2), являющегося многотоннажным отходом производства хлоропрена из ацетилена.

Известен ряд работ, относящихся к получению хлоропрена из 1,3-ДХБ-2 дегидрохлорированием основаниями. Дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 происходит в жестких условиях, с трудом. Клебанский и сотр. [112] дегидрохлорированием дихлорбутена при 180—190° твердой гидроокисью калия получили хлоропрен с выходом 58%, а при пропускании 1,3-ДХБ-2 через расплавленную щелочь при 285—450° выход составляет 54%.

При осуществлении реакции в водной среде или спирте образуется большое количество побочных продуктов в результате нуклеофильного замещения или отщепления второй молекулы HCl с образованием винилацетилена [113].

Более эффективным является способ дегидрохлорирования водным раствором едкого натра при 85—90° в присутствии диметиламина, разработанный Бабаян и сотр. [114].

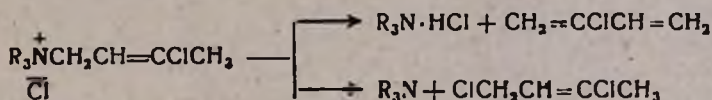
Реакция протекает по схеме:



Процесс был внедрен в промышленность, однако впоследствии сужение сырьевой базы сделало его неперспективным.

Известно много сообщений по разработке способов высокотемпературного дегидрохлорирования 1,3-ДХБ-2 [115—120]. Пиролиз осуществляют при 350—600°. времени контакта 0,01—10 с, с быстрым охлаждением реакционной смеси до 0—35°. Конверсия 1,3-ДХБ-2 низкая, а выход хлоропрена 83—95%.

Следует отметить также способ получения хлоропрена термическим расщеплением четвертичных или третичных аммониевых солей, полученных взаимодействием 1,3-ДХБ-2 с соответствующими третичными и вторичными аминами [121].



Каталитическое окислительное дегидрирование монохлорбутенов и дихлорбутанов [122—141] представляет большой практический интерес, т. к. позволяет в качестве сырья для получения хлоропрена использовать не бутadiен, а более дешевый 2-бутен. Синтез хлоропрена на базе 2-бутена состоит из следующих стадий: хлорирование 2-бутена до 2,3-дихлорбутена, дегидрохлорирование (каталитическое) до 2-хлор-2-бутена или 2-хлор-1-бутена и каталитическое дегидрирование полученных монохлорбутенов кислородом (воздухом) до хлоропрена. Возможно совмещение дегидрохлорирования 2,3-дихлорбутена и дегидрирования в одну стадию, однако подобный процесс, по-видимому, труднее осуществить технологически, и такие работы сравнительно малочисленны.

В приведенных работах выход хлоропрена не превышает 70%, кроме того, происходят осмоление и дезактивация катализатора, что является препятствием для внедрения этих способов в промышленность.

Получение хлоропрена из 1,2,3- и 2,2,3-трихлорбутанов представляет определенный интерес, поскольку также позволяет применять в качестве сырья 2-бутен [142, 143]. Процесс проводят при 150—650° с использованием катализаторов.

Известны способы получения хлоропрена на основе C_3 -хлоралкенов [144—146]. Так, в патенте [144] сообщается о возможности получения хлоропрена из 1-хлор-1-пропена. С этой целью последний конденсируют с формальдегидом в органическом растворителе в присутствии кислотных катализаторов. Полученный продукт обрабатывают водой и выделяют из водной фазы 2-хлорбутан-1,3-диол с выходом 80%. Хлоргидрин растворяют в бензоле и кипятят в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и гидрохинона с одновременной отгонкой образующегося хлоропрена (55%).

Амагоса и др. [147] описали способ получения хлоропрена разложением 1-хлорциклогексена. Термодеструкцию предлагается проводить в среде инертного газа при пониженном давлении, что предотвращает полимеризацию образующегося хлоропрена. Выход хлоропрена незначителен, т. к. образуется большое количество побочных продуктов — этилена, бензола и др.

Представляют интерес сообщения [148, 149] относительно возможности хлорирования бутадиена при 460—520° в токе азота, с получением хлоропрена. Выход достигает 73%, однако примесь ~15% α -хлоропрена делает невозможным промышленное использование способа.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. Под ред. Л. А. Ошина. М., Химия, 1978, с. 302.
2. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц. — ЖВХО, 1985, т. 30, № 3, с. 263.
3. Muskat I. E., Nortrup H. E. — J. Am. Chem. Soc., 1930, vol. 52, p. 4043.
4. Пат. 2038593 (1936), США — С. А., 1936, vol. 30, 3838.
5. Пат. 2038538 (1936), США — С. А., 1936, vol. 30, 3838.
6. Клебанский А. А., Сорокина Р. М., Хавин Э. Я. — ЖОХ, 1947, т. 17, вып. 2, с. 235.
7. Пудовик А. Н. — ЖОХ, 1949, т. 19, вып. 6, с. 1179.
8. Пат. 798205 (1958), Великобрит. — С. А., 1959, vol. 53, 4130.
9. Пат. 848598 (1960), Великобрит. — С. А., 1961, vol. 55, 6008.
10. Пат. 985289 (1965), Великобрит. — С. А., 1965, vol. 62, 16050.
11. Бадасян Е. Б., Рахмандькова Т. Н. — Основы технологии синтеза хлоропренового каучука, М., Химия, 1971, с. 113.
12. Пат. 2242084 (1937), США — С. А., 1941, vol. 35, 5134.
13. Пат. 2999888 (1961), США — РЖХ, 1962, 21Л26П.
14. Пат. 48—42612 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н32П.
15. Пат. 52—2884 (1976), Яп. — РЖХ, 1978, 8Н26П.
16. Пат. 1942637 (1970), ФРГ — С. А., 1970, vol. 72, 110759.
17. Пат. 955495 (1964), Великобрит. — РЖХ, 1965, 16Н15П.
18. Пат. 3026360 (1959), США — С. А., 1962, vol. 52, 12317.
19. Пат. 52—142006 (1977), Яп. — РЖХ, 1979, 9Н20П.
20. Пат. 2942037 (1959), США — С. А., 1960, vol. 54, 20874.
21. Пат. 836686 (1960), Великобрит. — РЖХ, 1961, 9Л55П.
22. Пат. 56—20527 (1981), Яп. — РЖХ, 1982, 5Н12П.
23. Пат. 2942038 (1959), США — С. А., 1960, vol. 54, 20875.
24. Пат. 52—142007 (1977), Яп. — РЖХ, 1979, 9Н19П.
25. Пат. 838914 (1960), Великобрит. — РЖХ, 1961, 15Л71П.
26. Пат. 2948761 (1960), США — С. А., 1961, vol. 55, 378.
27. Пат. 3898294 (1975), США — РЖХ, 1976, 10Н21П.
28. Пат. 52—925 (1977), Яп. — РЖХ, 1978, 2Н31П.
29. Пат. 47—21085 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 5Н34П.
30. Пат. 4130596 (1978), США — РЖХ, 1979, 13Н15П.

31. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Акопян С. К., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 441.
32. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 447.
33. Пат. 4215078 (1980), США — РЖХ, 1981, 6Н14П.
34. Пат. 57—21971 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 8Н21П.
35. Пат. 57—11406 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 7Н24П.
36. Пат. 512694 (1972), СССР/А. Охородник, У. Диттмейер, К. Германн, Х. Бернс — Бюлл. изобр., 1976, № 6, с. 168.
37. Пат. 2139729 (1973), ФРГ — С. А., 1973, vol. 78, 137640.
38. Пат. 2310744 (1977), ФРГ — РЖХ, 1978, 16Н12П.
39. Пат. 1582830 (1981), Великобрит. — Изобр. в СССР и за руб., 1981, т. 56, № 23, с. 77.
40. Пат. 42—25054 (1967), Яп. — РЖХ, 1969, 3Н30П.
41. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. And Ind. Chem., 1979, vol. 11, p. 1612.
42. Пат. 2460912 (1976), ФРГ — РЖХ, 1977, 15Н29П.
43. Пат. 2310744 (1977), ФРГ — РЖХ, 1978, 16Н12П.
44. Пат. 2707073 (1977), ФРГ — Изобр. в СССР и за руб., 1977, № 24, с. 133.
45. Пат. 2204599 (1973), Фр. — Изобр. в СССР и за руб., 1974, № 12, с. 6.
46. Пат. 2533429 (1977), США — РЖХ, 1978, 1Н20П.
47. Пат. — 116306 (1978), Яп. — РЖХ, 1979, 13Н14П.
48. Пат. 56—34640 (1981), Яп. — РЖХ, 1982, 6Н15П.
49. Пат. 55—81821 (1980), Яп. — РЖХ, 1982, 19Н15П.
50. Пат. 55—162724 (1980), Яп. — РЖХ, 1982, 6Н14П.
51. Пат. 1487484 (1977), Великобрит. — Изобр. за руб., 1978, 55, № 4, с. 30.
52. Пат. 3965203 (1976), США — РЖХ, 1977, 8Н14П.
53. Пат. 2533429 (1977), ФРГ — РЖХ, 1978, 1Н20П.
54. Пат. 1440567 (1976), Великобрит. — РЖХ, 1977, 6Н23П.
55. Пат. 1525661 (1969), Фр. — С. А., 1969, vol. 71, 80648.
56. Пат. 3981937 (1976), США — РЖХ, 1977, 13Н19П.
57. Starks C. M. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, № 1, p. 195.
58. Thomas J. K., Grieser F., Wong M. — Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1978, vol. 82, № 9, p. 937.
59. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 404.
60. Пат. 3639492 (1972), США — РЖХ, 1972, 22Н22П.
61. Пат. 3639493 (1972), США — РЖХ, 1972, 23Н18П.
62. Пат. 3622641 (1971), США — РЖХ, 1972, 21Н16П.
63. Пат. 3376716 (1975), США — РЖХ, 1972, 7Н12П.
64. Пат. 1909952 (1979), ФРГ — Изобр. в СССР и за руб., 1980, т. 55, № 17, с. 24.
65. Пат. 3754044 (1973), США — РЖХ, 1974, 15Н34П.
66. Пат. 3755476 (1973), США — РЖХ, 1974, 13Н16П.
67. Асатрян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 644.
68. Ревякин В. А., Леванова С. В., Родова Р. М., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — ЖПХ, 1984, т. 57, № 12, с. 2723.
69. Ревякин В. А., Леванова С. В., Родова Р. М., Мартиросян Г. Т., Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц. — Хим. пром., (1985, № 10, с. 590).
70. Ревякин В. А., Родова Р. М., Асатрян Э. М. — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлороорганических продуктов». Баку, 1985, т. 2, с. 13.
71. Леванова С. В., Ревякин В. А., Сировский Ф. С., Родова Р. М., Асатрян Э. М., Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц. — ЖВХО, 1986, № 2, с. 237.
72. Асатрян Э. М., Леванова С. В., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Ревякин В. А., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 520.
73. Пат. 56—156223 (1981), Яп. — РЖХ, 1983, 10Н22П.

74. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 622.
75. Пат. 4132741 (1979), США—РЖХ, 1979, 17Н19П.
76. Пат. 1212513 (1966), ФРГ—РЖХ, 1968, 1Н47П.
77. Пат. 3992461 (1976), США—РЖХ, 1977, 14Н24П.
78. Пат. 46—6610 (1971), Яп.—РЖХ, 1971, 20Н40П.
79. Пат. 51—43705 (1976), Яп.—РЖХ, 1978, 4Н20П.
80. Пат. 52—33087 (1977), Яп.—РЖХ, 1978, 8 Н27П.
81. Пат. 47—13884 (1972), Яп.—РЖХ, 1973, 13Н28П.
82. Пат. 2007452 (1969), ФРГ—С. А., 1970, vol. 73, 88857.
83. Пат. 50—19527 (1975), Яп.—РЖХ, 1976, 19Н17П.
84. Пат. 51—42082 (1976), Яп.—РЖХ, 1977, 19Н17П.
85. Пат. 51—42083 (1976), Яп.—РЖХ, 1977, 19Н18П.
86. Пат. 55—81822 (1980), Яп.—РЖХ, 1981, 20Н14П.
87. Пат. 52—33088 (1977), Яп.—РЖХ, 1978, 8Н25П.
88. Пат. 42—19812 (1967), Яп.—РЖХ, 1968, 14Н31П.
89. Пат. 1445708 (1966), Фр—С. А., 1967, vol. 66, 55016.
90. Пат. 1272916 (1968), ФРГ—С. А., 1968, vol. 69, 58821.
91. Tomlinaga H., Nakamura T., Arai H., Kunugi T. — J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Soc., 1971, vol. 74, A12, p. 199.
92. Synoda K. — Bull. Tolano Techn. Coll., 1979, № 12, p. 67.
93. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1977, № 5, p. 629.
94. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1977, № 12, p. 1785.
95. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1977, № 12, p. 1789.
96. Synoda K. — Chem. Lett., 1976, № 12, p. 1417.
97. Пат. 3481994 (1969), США—РЖХ, 1970, 24Н24П.
98. Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Балюшина Н. А., Матосян В. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 307.
99. Чухаджян Г. А., Кургиян К. А., Куколев В. П., Эвоян З. К., Мелконян Л. Н. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 11, с. 758—761.
100. Авт. свид. 691186 (1979) СССР/Чухаджян Г. А., Элбакян Т. С. — Бюлл. изобр. 1979, № 38, с. 19.
101. Вайстуб Т. Г., Усов Ю. Н., Хидекаль М. Л., Чекуровская Э. Д. — Сб. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1980, с. 13.
102. Чекуровская Э. Д., Усов Ю. Н., Хидекаль М. Л., Вайстуб Т. Г., Акимов А. П., Быстренина В. Н., Рыженко Л. М., Сафронова С. А., Медокс Л. С. — Тез. докл. 14-го Всес. Чупаевского совещ. по химии комплекс. Соедин., 1981, ч. 2, Иваново, 1981, с. 450.
103. Усов Ю. Н., Чекуровская Э. Д., Вайстуб Т. Г., Акимов А. Н. — Механизм каталит. реакций. Материалы 3 Всес. конф., ч. 2. Новосибирск, 1982, с. 194.
104. Авт. свид. 775101 (1980), СССР/Усов Ю. Н., Хидекаль М. Л., Пяркес С. Б., Вайстуб Т. Г., Болотов М. М., Лапицкая А. В., Медокс Л. С., Герасимова Л. Н. — Бюлл. изобр. 182, № 4, с. 122.
105. Авт. свид. 923587 (1982), СССР/Усов Ю. Н., Веденеева А. Г., Бучкина Т. Г., Пяркес С. Б., Макушова Г. Н., Богданова Н. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 16, с. 38.
106. Усов Ю. Н., Вайстуб Т. Г., Чекуровская Э. Д. — Тезисы докладов IV Международного симпозиума по гомогенному катализу, ч. 1, Л., 1984, с. 190.
107. Пат. 42—3614 (1967), Яп.—РЖХ, 1968, 14Н37П.
108. Пат. 57—20202 (1972), Яп.—РЖХ, 1973, 5Н84П.
109. Вартамян С. А. — Химия винилацетилена и его производных. Ереван, АН Арм.ССР, 1966, с. 86.
110. Май Льен, Воробьев Л. Н., Петров А. А. — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 3, с. 639.
111. Пат. 41—25411 (1966), Яп.—РЖХ, 1967, 22Н37П.
112. Клебанский А. Л., Чевычалова К. К., Белевская А. Н. — ЖПХ, 1936, т. 9, № 11, с. 1985.
113. Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л., Папазян Н. А., Гаспарян С. М. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 5, с. 355.

114. Бабалян А. Т., Вартамян Н. Г., Зурабов И. Я. — ЖОХ, 1955, т. 25, 1610.
115. Пат. 1219472 (1966), ФРГ—РЖХ, 1975, 11Н32П.
116. Ogawa M., Kusunoki M., Kitabatake M. — Yuki Gosei Kagaku Kioakai Shi., 1985, vol. 23, № 2, p. 165.
117. Пат. 40—25412 (1965), Яп. — РЖХ, 1967, 22Н38П.
118. Пат. 40—25413 (1965), Яп. — РЖХ, 1967, 22Н35П.
119. Пат. 46—7923 (1971), Яп. — РЖХ, 1971, 22Н36П.
120. Пат. 1244158 (1968), ФРГ — РЖХ, 1969, 7Н42П.
121. Мартиросян Г. Т. — Расщепление аммониевых солей содержащих β , γ -непредельные группы. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, М. ИНЭОС, 1961, 15с.
122. Пат. 3149171 (1964), США—РЖХ, 1966, 16Н27П.
123. Пат. 47—38906 (1972), Яп. — С. А., 1973, vol. 78, 137639.
124. Пат. 49—807 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н40П.
125. Пат. 48—42617 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н35П.
126. Пат. 50—24644 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 7Н18П.
127. Пат. 49—805 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н39П.
128. Пат. 48—42619 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н37П.
129. Пат. 48—42616 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н34П.
130. Пат. 50—17447 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 19Н18П.
131. Пат. 50—22013 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 18Н25П.
132. Пат. 53—43483 (1978), Яп. — РЖХ, 1979, 20Н18П.
133. Пат. 3887626 (1975), США — РЖХ, 1976, 6Н25П.
134. Пат. 54—12443 (1979), Яп. — РЖХ, 1980, 3Н12П.
135. Пат. 47—13253 (1973), Яп. — РЖХ, 1973, 4Н26П.
136. Пат. 3079445 (1963), США — РЖХ, 1965, 5Н23П.
137. Пат. 48—42618 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н30П.
138. Пат. 49—165 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н41П.
139. Пат. 48—804 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н38П.
140. Пат. 52—13644 (1977), Яп. — РЖХ, 1978, 6Н36П.
141. Пат. 50—17447 (1975), Яп. — РЖХ, 1979, 20Н18П.
142. Пат. 48—42614 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н33П.
143. Николински А., Андопова Л. — Годнши. Вист. хим. — техн. ин-та, Бургас, 1972, т. 73, № 9, С. 271.
144. Пат. 41—13252 (1966), Яп. — РЖХ, 1975, 11Н34П.
145. Пат. 1144261 (1963), ФРГ — С. А., 1963, vol. 59, 6275.
146. Пат. 986060 (1965), Великобрит. — С. А., 1965, vol. 62, 161116.
147. Пат. 47—13252 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 4Н25П.
148. Пат. 1115236 (1960), ФРГ — С. А., 1962, vol. 56, 8560.
149. Пат. 56—38573 (1981), Яп. — РЖХ, 1982, 17Н24П.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 431—437 (1986 г.)

УДК 547.811+547.222

СОПРЯЖЕННОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНА И 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. И. ДВОРЯНЧИКОВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1985

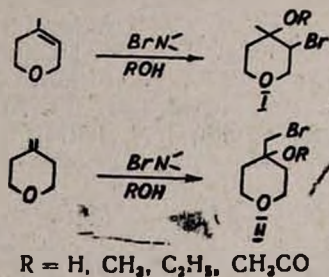
Показано, что 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран (МДГП) и 4-метилентетрагидропиран (МТГП) легко дифункционализируются путем сопряженного галогенирования. При

использовании в качестве стартерных реагентов N-бромсукцинимид и дибромантина терминаторами реакции могут быть вода, спирты и кислоты, а при применении хлора и брома—ТГФ, уксусный ангидрид и эпихлоргидрин. Из полученных галогенгидринов и их эстетатов получены оксиды МДГП и МТГП.

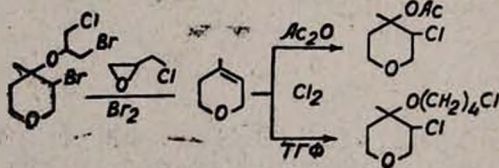
Табл. 4, библи. ссылок 4.

Сопряженное присоединение под влиянием галогенов является одним из удобных путей функционализации олефинов [1]. Круг применяемых в этой реакции стартерных реагентов довольно широк. Для этой цели, кроме самих галогенов, применяют также различные N- и O-галогенсодержащие соединения [2]. Объясняется это специфическим действием каждого из этих реагентов в присутствии различных терминаторов реакции—спиртов, воды, кислот и др. Например, как и во многих других случаях, не удастся путем введения хлора в смесь МДГП и спирта получить хлорэфиры с препаративными выходами. Такими же неудачными оказались наши попытки аналогичного получения хлорэфиров из МТГП и бромэфиров—из МДГП и МТГП.

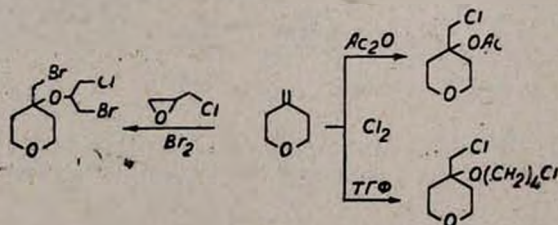
Более подходящими для этой цели реагентами оказались N-бромсукцинимид (НБСИ) и дибромантин. При этом в качестве терминаторов реакции, кроме спиртов, удастся использовать также воду и уксусную кислоту. В результате реакции, идущей, как правило, с разогревом, получают тетрагидропираны I и II с хорошими выходами (табл. 1).



Поменяв терминаторы реакции, нам удалось получить галогенэфиры, используя хлор и бром. Так, хлорирование МДГП в ТГФ и в уксусном ангидриде, а также бромирование в эпихлоргидрине приводят к продуктам сопряженного присоединения с высокими выходами.

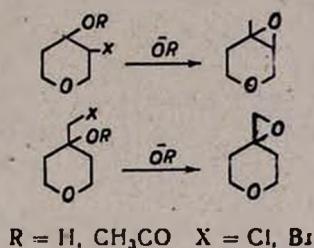


Аналогично ведет себя МТГП.



Этилацетат и серный эфир в эту реакцию не вовлекаются. Из этих фактов вытекает, что алкоксильные группы легче захватываются промежуточной частицей реакции из соединений, склонных к легкому разрыву С—О—С-связи. Поэтому логичным показалось в качестве терминатора реакции сопряженного хлорирования попробовать ацетали и орто-эфиры. В случае успеха удалось бы алкоксильные радикалы спиртов вовлечь в реакцию сопряженного присоединения через эти легкодоступные соединения. Однако выяснилось, что активность ацетальной С—О—С-связи этих соединений не достаточна для того, чтобы реализовать задуманную реакцию с препаративными выходами. При этом образуется смесь хлоридов и продуктов сопряженного присоединения.

Полученные галогенгидрины и их ацетаты при нагревании с едким натром и алкоголятами превращаются в оксиды МДГП [3] и МТГП [4] с высокими выходами.



Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-80-1 с катарометром, на колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% апнезона Л и 15% ПЭГА на хроматоне NAW. Температура разделения 100—180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ГМДС.

Синтез 4-алкокси(ацетилокси)-3-бром-4-метилтетрагидропиранов. В колбу помещают 0,05 моля НБСИ, 175 мл ROH и 0,1 моля МДГП. Перемешивают до получения гомогенной среды и выдерживают 48 ч в темноте. Удаляют избыток ROH, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 4-алкокси(ацетилокси)-3-бром-4-метилтетрагидропираны. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приводятся в табл. 1, а данные ПМР—в табл. 3.

Синтез 4-алкокси(ацетилокси)-4-бромметилтетрагидропиранов. В аналогичных условиях из 0,025 моля дибромантина, 175 мл ROH и 0,1 моля МТГП получают 4-алкокси(ацетилокси)-4-бромметилтетрагидропираны. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2, а данные ПМР—в табл. 4.

4-Алкокси(ацетилокси)-3-бром-4-метилтетрагидропираны

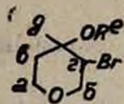
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		Br, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	57	94—95/13	1,4940	1,4102	40,35	40,19	6,28	6,22	37,75	38,27
C ₂ H ₅	55	98—100/12	1,4960	1,3690	42,95	43,04	6,58	6,72	36,05	35,87
CH ₃ CO	61	112—114/13	1,4905	1,3781	40,23	40,50	5,34	5,48	33,91	33,75

Таблица 2

4-Алкокси(ацетилокси)-4-бромметилтетрагидропираны

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		Br, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	61	109—111/13	1,4980	1,4180	40,34	40,19	6,42	6,22	37,96	38,27
C ₂ H ₅	60	109—111/10	1,4900	1,3498	43,28	43,04	6,88	6,72	35,56	35,87
CH ₃ CO	54	113—115/12	1,4910	1,3826	40,34	40,50	5,27	5,48	33,88	33,75

Таблица 3



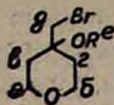
H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _ж
3,6 м (2H)	3,6 м (2H)	1,78 м (2H)	3,89 м (1H)	1,25 с (3H)	3,18 с (3H)
3,32 τ (2H, J=7,4 Гц)	3,72 м (2H)	1,88 м (2H)	3,95 м (1H)	1,28 с (3H)	3,42 κ (2H, J=7,4 Гц)
3,75 м (2H)	3,75 м (2H)	1,85 м (2H)	4,22 м (1H)	1,61 с (3H)	1,98 с (3H)
					1,1 τ (3H, J=6,7 Гц)

* H_ж — протоны CH₃, в R, где R=C₂H₅.

3-Бром-4-метилтетрагидропиран-4-ол. В колбу помещают 8,9 г (0,05 моля) НБСИ, 50 мл воды и при перемешивании добавляют по каплям 9,8 г (0,1 моля) МДГП так, чтобы температура не поднималась выше 35°. Перемешивают 40 мин, затем экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и перегонкой выделяют 5,4 г (55%) 3-бром-4-метилтетрагидропиран-4-ола с т. кип. 115—116°/4 мм, n_D^{20} 1,5145, d_4^{20} 1,5234. ИК спектр, см⁻¹: 1115—1235 (COC). 3200—3400 (ОН). Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,32 с (3H, CH₃), 1,88 м (2H, CH₂),

3,82 м (5Н, 2СН₂О и СНВг). Найдено %: С 37,13; Н 5,78; Вг 40,85. С₆Н₁₁ВгО₂. Вычислено %: С 36,92; Н 5,64; Вг 41,02.

Таблица 4



Н _а + Н _б	Н _в + Н _г	Н _д	Н _е	Н _ж
3,48 м (4Н)	1,65 м (4Н)	3,38 с (2Н)	3,17 с (3Н)	
3,62 м (4Н)	1,64 м (4Н)	3,4 с (2Н)	3,38 к (2Н, J=7,4 Гц)	1,13 т (3Н, J=7,4 Гц)
3,65 м (4Н)	1,71 м (4Н)	3,88 с (2Н)	2,01 с (3Н)	

* Н_ж — протоны СН₃ в R, где R = С₂Н₅.

4-Бромметилтетрагидропиран-4-ол. В аналогичных условиях из 8,9 г (0,05 моля) НБСИ, 50 мл воды и 9,8 г (0,1 моля) МТГП получают 5,1 г (52%) 4-бромметилтетрагидропиран-4-ола с т. кип. 120—122°/14 мм, n_D^{20} 1,5151, d_4^{20} 1,5205, ИК спектр, см⁻¹: 1115—1235 (СОС), 3200—3400 (ОН). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,56 м (4Н, 2СН₂), 3,32 с (1Н, ОН), 3,39 с (2Н, СН₂Вг), 3,71 м (4Н, 2СН₂О). Найдено %: С 37,18; Н 5,82; Вг 40,74. С₆Н₁₁ВгО₂. Вычислено %: С 36,92; Н 5,64; Вг 41,02.

3-Бром-4-метил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)тетрагидропиран. К смеси 37 г (0,4 моля) эпихлоргидрина глицерина, 9,8 г (0,1 моля) МДГП и 50 мл ССl₄ прибавляют по каплям 16 г (0,1 моля) брома в 20 мл ССl₄ в течение 15 мин при температуре —25÷—30°. Затем удаляют растворитель и перегонкой выделяют 21,7 г (62%) 3-бром-4-метил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)тетрагидропирана с т. кип. 155—156°/3 мм, n_D^{20} 1,5395, d_4^{20} 1,6809. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,39 с (3Н, СН₃), 1,87 м (2Н, СН₂), 3,51 м (4Н, 2СН₂О), 3,95 м (5Н, СН₂Вг, СН₂Сl, СНВг). Найдено %: С 30,65, Н 4,03. С₉Н₁₃Вг₂СlО₂. Вычислено %: С 30,81, Н 4,27.

4-Бромметил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)тетрагидропиран. В аналогичных условиях из 18,5 г (0,2 моля) эпихлоргидрина глицерина, 4,9 г (0,05 моля) МТГП в 25 мл ССl₄ и 8 г (0,05 моля) брома в 10 мл ССl₄ получают 10 г (57%) 4-бромметил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)-тетрагидропирана с т. кип. 155—157°/3 мм, n_D^{20} 1,5448, d_4^{20} 1,6910. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,73 м (4Н, 2СН₂), 3,65 м (10Н, 2СН₂Вг, СН₂Сl, 2СН₂О). Найдено %: С 30,63, Н 4,11. С₉Н₁₃Вг₂СlО₂. Вычислено %: С 30,81, Н 4,27.

4-(4'-Хлорбутоксн)-4-метил-3-хлортетрагидропиран. Пропускают 3,6 г (0,05 моля) хлора через смесь 4,9 г (0,05 моля) МДГП и 150 мл ТГФ при —70°. После того, как заканчивают пропускать хлор, поднимают температуру смеси до комнатной. Далее реакционную смесь выливают на лед, экстрагируют эфиром, сушат хлористым кальцием. Удаляют

эфир, избыток ТГФ и разгонкой в вакууме выделяют 7,9 г (66%) 4-(4'-хлорбутоксн)-4-метил-3-хлортетрагидропирана с т. кип. 115—117°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4885, d_4^{20} 1,1679. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,25 с (3Н, CH_3), 1,72 м (6Н, 3CH_2), 3,77 м (9Н, $3\text{CH}_2\text{O}$, CH_2Cl , CHCl). Найдено %: С 49,38; Н 7,26; Cl 29,22. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 49,79; Н 7,46; Cl 29,46.

4-(4'-Хлорбутоксн)-4-хлорметилтетрагидропиран. В аналогичных условиях из 3,6 г (0,05 моля) хлора, 4,9 г (0,05 моля) МТГП и 150 мл ТГФ получают 9,6 г (80%) 4-(4'-хлорбутоксн)-4-хлорметилтетрагидропирана с т. кип. 121—123°/2 мм, n_D^{20} 1,4890, d_4^{20} 1,1713. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,68 м (8Н, 4CH_2), 3,58 м (10Н, $3\text{CH}_2\text{O}$ и 2 CH_2Cl). Найдено %: С 49,45; Н 7,23; Cl 29,02. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 49,79; Н 7,46; Cl 29,46.

4-Ацетилоксн-4-метил-3-хлортетрагидропиран. Пропускают 3,9 г (0,055 моля) хлора через смесь 4,9 г (0,05 моля) МДГП и 20,4 г (0,2 моля) уксусного ангидрида при 5—10°. Затем удаляют избыток уксусного ангидрида и разгонкой в вакууме выделяют 6,2 г (64%) 4-ацетилоксн-4-метил-3-хлортетрагидропирана с т. кип. 106—107°/13 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,1824. ИК спектр, см^{-1} : 1115—1235 (COC), 1740 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,56 с (3Н, CH_3), 1,98 с (3Н, COCH_3), 2,05 м (2Н, CH_2), 3,88 м (5Н, $2\text{CH}_2\text{O}$, CHCl). Найдено %: С 49,59; Н 6,63; Cl 18,19. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_3$. Вычислено %: С 49,87; Н 6,75; Cl 18,44.

4-Ацетилоксн-1-хлорметилтетрагидропиран. В аналогичных условиях из 3,9 г (0,055 моля) хлора, 4,9 г (0,05 моля) МТГП и 20,4 г (0,2 моля) уксусного ангидрида получают 6,4 г (66%) 4-ацетилоксн-4-хлорметилтетрагидропирана с т. кип. 109—110°/13 мм, n_D^{20} 1,4890, d_4^{20} 1,1832. ИК спектр, см^{-1} : 1115—1235 (COC), 1735 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,88 м (4Н, CH_2), 1,98 с (3Н, CH_3), 3,76 м (6Н, $2\text{CH}_2\text{O}$ и CH_2Cl). Найдено %: С 49,65; Н 6,58; Cl 18,03. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_3$. Вычислено %: С 49,87; Н 6,75; Cl 18,44.

4-Метил-3,4-эпокситетрагидропиран. а. К 4,1 г (0,06 моля) этилата натрия в 50 мл сухого эфира добавляют по каплям 6 г (0,03 моля) 4-ацетилоксн-4-метил-3-хлортетрагидропирана. Перемешивают смесь 8 ч при 20°. Эфирный слой отделяют, промывают водой, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 1,7 г (50%) 4-метил-3,4-эпокситетрагидропирана с т. кип. 45—46°/11 мм, n_D^{20} 1,4500, d_4^{20} 1,0530. Полученное соединение по ГЖХ идентично известному образцу [3].

б. В аналогичных условиях из 4,1 г (0,06 моля) этилата натрия в 50 мл сухого эфира и 7,1 г (0,03 моля) 4-ацетилоксн-3-бром-4-метилтетрагидропирана получают 2 г (59%) 4-метил-3,4-эпокситетрагидропирана [3].

в. К 4,4 г (0,11 моля) едкого натра в 40 мл сухого эфира добавляют по каплям 7 г (0,036 моля) 3-бром-4-метилтетрагидропиран-4-ола. Перемешивают смесь 3 ч при 30°. Затем удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 3,4 г (83%) 4-метил-3,4-эпокситетрагидропирана [3].

4-Оксаэтилеттетрагидропиран. а. К 5,5 г (0,08 моля) этилата натрия в 60 мл сухого эфира добавляют по каплям 8 г (0,04 моля) 4-ацетилоксн-4-хлорметилтетрагидропирана. Перемешивают смесь 8 ч при

20°. Эфирный слой отделяют, промывают водой, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 2,6 г (57%) 4-оксаэтилететрагидропирана с т. кип. 49—50°/12 мм, n_D^{20} 1,4526, d_4^{20} 1,0607. Полученное соединение по ГЖХ идентично известному образцу [4].

б. В аналогичных условиях из 5,5 г (0,08 моля) этилата натрия в 60 мл сухого эфира и 8 г (0,04 моля) 4-ацетилокси-4-бромметилтетрагидропирана получают 2,8 г (62%) 4-оксаэтилететрагидропирана [4].

в. К 4 г (0,1 моля) едкого натра в 40 мл сухого эфира добавляют по каплям 6,4 г (0,033 моля) 4-бромметилтетрагидропиран-4-ола. Смесь перемешивают 3 ч при 30°. Затем удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 3,4 г (91%) 4-оксаэтилететрагидропирана [4].

4-ՄԵԹԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈ-2H-ՊԻՐԱՆԻ ԵՎ 4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵԿՏԵՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ԶՈՒԳՈՐԴԱԾ ՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ

Ցույց է տրված, որ 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրանը (ՄԴՀՊ) և 4-մեթիլենտետրահիդրոպիրանը (ՄՏՀՊ) զուգորդված հալոգենացմամբ հեշտովյաժմ դիֆունկցիոնալացվում են, Իբրև ռեակցիան սկսող ռեագենտներ N-բրոմսուկցինիմիդի և դիբրոմանտինի օգտագործման դեպքում ռեակցիայի ավարտողներ կարող են հանդիսանալ ջուրը, սպիրտները և թթուները, իսկ բրոմի և քլորի կիրառման դեպքում՝ ՏՀՑ-ը, քացախաթթվի անհիդրիդը և էպիքլորհիդրինը: Ստացված հալոգենհիդրիններից և նրանց ագեոտատներից հեշտովյաժմ ստացվում են ՄԴՀՊ-ի և ՄՏՀՊ-ի օքսիդները:

CONJUGATED HALOGENATION OF 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-2H-PYRAN AND 4-METHYLENETETRAHYDROPYRAN

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN and A. I. DVORIANCHIKOV

It has been demonstrated that 4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran (MDHP) and 4-methylenetetrahydropyran (MTHP) may be readily difunctionalized by conjugated halogenation.

Water, alcohols and acids may become the reaction end-products when N-bromosuccinimide and dibromantine have been used as starting reagents, whereas THF, acetic acid anhydride and epichlorohydrin appear as such, when bromine and chlorine have been used. MDHP and MTHP oxides have been readily obtained from these halohydrins and their acetates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Богуславская Л. С. — Усп. хим., 1972, т. 41, вып. 9, с. 1591—1609.
2. Смит В. А. — ЖВХО, 1977, т. 22, № 3, с. 300—314.
3. Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Геворкян А. А., — ХГС, 1984, № 2, с. 267—268.
4. Olsen S., Bredoch R. — Chem. Ber., 1958, B. 91, № 8, p. 1589—1593.

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИАЛКИЛ-4-БЕНЗИЛ(ФЕНИЛ)ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-4-УКСУСНЫХ КИСЛОТ

Н. С. АРУТЮНЯН, К. М. ГАРИБЯН, Л. А. АКОПЯН, А. О. ТОСУНЯН,
С. АВАРТАНЯН и К. А. ЧАУШАН

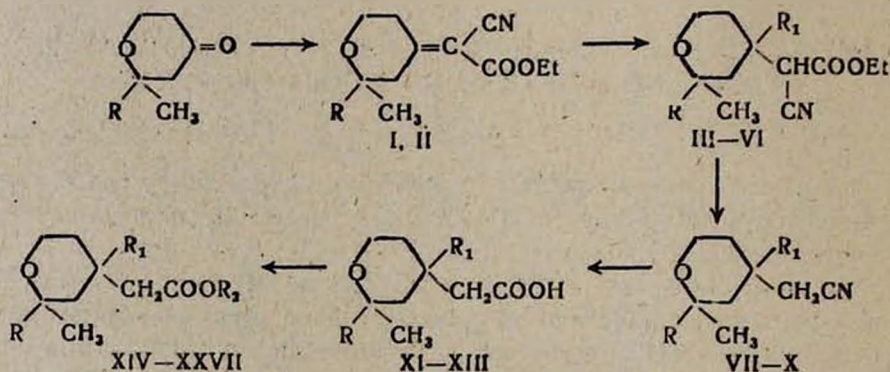
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 XII 1984

Исходя из этиловых эфиров 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусных кислот синтезированы производные 4-аралкил(арил)тетрагидропиранил-4-ацетонитрилы, соответствующие уксусные кислоты и их аминоэфиры.

Табл. 4, библиографических ссылок 6.

Среди производных 4-фенилтетрагидропиранил-4-карбоновых кислот известен ряд аминоэфиров, проявляющих выраженную коронаро-расширяющую и анальгетическую активность [1, 2]. С целью продолжения исследований в этой области нами синтезированы производные тетрагидропиранил-4-уксусной кислоты XI—XIII, содержащие в четвертом положении тетрагидропиранового кольца фенильный или бензильный радикалы. Исследован ряд превращений указанных соединений, а полученные, в частности, аминоэфиры этого ряда XIV—XXVII представили определенный интерес в качестве биологически активных соединений.



При взаимодействии 2,2-диалкилтетрагидропиран-4-онов с этиловым эфиром циануксусной кислоты получены соответствующие гетерилиден-4-циануксусные эфиры I, II. Последние, реагируя с бензил- и фенилмагнийгалогенидами, образуют соответствующие 4-бензил(фенил)замещенные соединения III—VI, декарбэтоксилирование которых приводит к ацетонитрилам тетрагидропиранового ряда VII—X. При гидролизе нитрилов VII—X получены соответствующие кислоты XI—XIII [3]. Взаимодействием их натриевых солей с различными аминокислотами синтезирован ряд аминоэфиров XIV—XXVII.

Из литературных данных известно, что бензилмагнийгалогениды с некоторыми карбонильными соединениями образуют аномальные продукты О-арилрования [4, 5], а арилмагнийгалогениды реагируют также со сложноэфирными группами, приводя к соответствующим карбинолам [6]. Однако в данном случае реакция не осложняется—идет по классическому пути.

Разработанный нами препаративный метод пригоден для синтеза весьма интересных продуктов—гетероциклических 4-ацетонитрилов и укусовых кислот, в молекулах которых в четвертом положении гетероцикла имеются фенильный (бензильный) радикал, тогда как синтез названных соединений другими методами труднодостижаем.

Изучено биологическое действие солей XIV—XXVII. Исследования показали, что анальгетической активностью и антагонизмом в отношении морфина соединения не обладают. Не обнаружена также противосудорожная и поверхностно-анестезирующая активность. Однако они оказывают умеренное местноанестезирующее действие, обладают выраженной холинолитической активностью и проявляют значительную коронарорасширяющую активность.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР (в 6 шкале)—на приборе «Varian T-60» с CDCl_3 и CCl_4 (внутренний стандарт ТМС). Масс-спектры сняты на МХ-1303. ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза—«Silicon elastomer E-301» (6%) на хроматоне N-AW 0,20—0,25 мм, обработанном ГМДС. Колонка—120×0,3 см, температура 160—200°. Газ-носитель—азот, расход 0,9—1,2 л/ч.

Этиловый эфир (2,2-диметил-4-тетрагидропиранилиден)циануксусной кислоты (I). Смесь 120 г (1 моль) этилового эфира циануксусной кислоты, 128 г (1 моль) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 5 г ацетата аммония и 100 мл бензола нагревают 3 ч с ловушкой Дина-Старка до полного водоотделения. Охлаждают, декантируют с катализатора, удаляют растворитель и без предварительной обработки остаток перегоняют в вакууме. Получают 180 г (80%) I с т. кип. 130°/3 мм, n_D^{20} 1,4380. Найдено %: С 64,70; Н 7,55; N 6,10. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 64,55; Н 7,67; N 6,27. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C), 1720 (C=O), 2225 (C≡N). Спектр ПМР (в CCl_4), δ , м. д.: 4,16 кв (COOCH_2 , $J=7$ Гц), 4,00—3,60 м (OCH_2), 3,00 м (5- CH_2), 2,63 м (2Н, 3- CH_2), 1,32 т (3Н, $J=7$ Гц, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 1,20 с (3Н, е- CH_3), 1,17 с (3Н, а- CH_3).

Этиловый эфир (2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранилиден)циануксусной кислоты (II). Аналогично из 142 г (1 моль) 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она, 120 г (1 моль) этилового эфира циануксусной кислоты, 5 г ацетата аммония и 100 мл бензола получают 119 г (84%) II с т. кип. 148—151°/4 мм; вязкая жидкость. Найдено %: С 66,05; Н 7,90; N 6,10. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 65,80; Н 8,06; N 5,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C), 1725 (C=O). 2220 (C≡N).

Этиловые эфиры 2,2-диалкил-4-бензил(фенил)тетрагидропиранил-4-циануксусных кислот III—VI. К эфирному раствору реактива Гриньяра, полученному из эквимольных количеств магния и аралкил-(арил)галогенида, при слабом кипении и перемешивании добавляют бензольный раствор I или II (0,66 моля на 1 моль реактива Гриньяра). Реакционную смесь перемешивают 1 ч при 42—44°, охлаждают, подкисляют 20% серной кислотой, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом магния. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

2,2-Диалкил-4-бензил(фенил)тетрагидропиранил-4-ацетонитрилы VII—X. При нагревании растворяют 0,58 моля едкого кали в 175 мл этиленгликоля. Полученный раствор прибавляют к 0,29 моля соответствующего нитрила III—VI. Смесь кипятят с обратным холодильником 3 ч. Охлаждают, добавляют 170 мл воды, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

2,2-Диалкил-4-бензил(фенил)тетрагидропиранил-4-уксусные кислоты XI—XIII. В колбу, содержащую 0,25 моля нитрила VII—XX, приливают раствор 56 г (1 моль) едкого кали в 200 мл этиленгликоля. Присоединяют обратный холодильник и раствор энергично кипятят 6 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, разбавляют 200 мл воды, экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют 100 мл конц. соляной кислоты, экстрагируют бензолом, сушат сульфатом магния. После отгонки бензола остаток кристаллизуется или перегоняется (табл. 3).

Аминоэфиры 2,2-диалкил-4-бензил(фенил)тетрагидропиранил-4-уксусных кислот XIV—XXVII. Смесь эквимольных количеств натриевой соли уксусной кислоты XI—XIII и соответствующего аминоклорида в диметилформамиде нагревают при перемешивании 8 ч при 110°. Отгоняют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

XX, ПМР спектр, δ , м. д.: 1,25 с [6H, 2-(CH₃)₂], 1,40—1,76 м (4H, 3CH₂, 5CH₂), 2,2 с (6H, N $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$), 2,37—2,40 м (6H, CH₂N $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, CH₂COO-CH₂C₆H₅), 3,60—3,92 м (2H, 6CH₂), 4,20 т (2H, J=6 Гц, COOCH₂), 7,20 с (5H, C₆H₅). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1710 (CO); 1600, 1590 (C=C аром.).

Таблица 1

Цианоэфиры III=VI

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °C/мм	ИК спектр, ν , см ⁻¹			ПМР спектр, δ , м. д. CH аром.	Найдено, %			Вычислено, %		
					C=O	C=C аром.	CN		C	H	N	C	H	N
III	CH ₃	C ₆ H ₅	78	166—169/1	1720	1590, 1610	2230	7,2 с	71,58	7,85	4,45	71,73	7,69	4,64
IV	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	74	188—190/2	1720	1590, 1610	2225	7,1 с	72,12	7,68	4,78	72,35	7,98	4,44
V	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	65	175—178/2	1710	1580, 1620	2220	7,21 с	72,63	8,13	4,20	72,35	7,98	4,44
VI	C ₂ C ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	72	198/2	1740	1600, 1610	2235	7,15 с	73,20	8,00	4,43	72,92	8,25	4,25

Соед. III, М. в. 315 (масс-спектрометрически);

Таблица 2

Нитрилы VII—X

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °C/мм (т. пл., °C)	ИК спектр, ν , см ⁻¹		ПМР спектр, δ , м. д.		Найдено, %			Вычислено, %		
					C=C аром.	CN	CH аром.	CH ₂ CN	C	H	N	C	H	N
VII	CH ₃	C ₆ H ₅	91	149/1 (58)	1590, 1610	2230	7,38 с	2,4 с	78,80	8,5	6,11	78,56	8,35	6,10
VIII	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	90	155/1	1590, 1610	2220	7,2 с	2,65 с	79,10	8,90	5,80	78,99	8,69	5,79
IX	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	94	153—155/1	1580, 1610	2210	7,28 с	2,4 д	79,00	8,60	6,10	78,97	8,69	5,90
X	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	90	198/2	1595, 1610	2225	7,25 с	2,44 д	73,10	8,00	4,48	72,92	8,25	4,25

Соед. VII, М. в. 229 (масс-спектрометрически).

Таблица 3

Кислоты XI—XIII

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °C/мм (т. пл., °C)	ИК спектр, ν , см ⁻¹			ПМР. спектр, δ , м. д.		Найдено, %		Вычислено, %	
					C=C аром.	CO	ОН	CH аром.	COOH	C	H	C	H
XI	CH ₃	C ₆ H ₅	98	(152)	1590, 1600	1710	3200—3400	7,18 с	8,0 с	72,38	8,20	72,55	8,11
XII	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	87	192/2	1585, 1610	1735	3150—3450	7,22 с	8,0 с	73,13	8,60	73,25	8,45
XIII	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	90	210—213,5	1590, 1600	1710	3200—3450	7,26 с	10,1 с	73,30	8,50	73,25	8,45

Соед. XI, М. в. 248 (масс-спектрометрически).

Аминоэфиры уксусных кислот XIV—XXVII

Таблица 4

Соединение	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида (оксалата), °C
						C	H	N	C	H	N	
XIV	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N 	70	215—216/1	70,02	9,00	4,05	70,37	8,85	3,72	(132)
XV	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N 	60	195—196/1	73,65	9,68	3,56	73,95	9,44	3,74	131
XVI	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	50	175/1	72,20	9,10	3,90	72,03	9,37	4,20	143
XVII	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	83	201/1	73,18	9,60	3,80	73,09	9,75	3,87	(77)
XVIII	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	50	203—205/4	72,70	9,63	4,10	72,58	9,57	4,03	135
XIX	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ CHCH ₂ N(CH ₃) ₂	90	201/7	72,15	9,45	4,25	72,03	9,37	4,20	144
XX	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	76	182/2	72,25	9,40	4,15	72,03	9,37	4,20	134
XXI	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	72	185/2	73,19	9,60	3,80	73,09	9,75	3,87	135
XXII	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	69	198—200/2	72,70	9,55	4,30	72,58	9,57	4,02	(90)
XXIII	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	75	198—200/1	73,00	9,68	3,80	73,56	9,92	3,72	114
XXIV	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	57	183/3	71,89	9,34	3,90	72,03	9,36	4,19	130
XXV	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	48	182—184/2	73,80	9,95	3,60	73,09	9,75	3,87	132
XXVI	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	72	201/1	73,85	10,05	3,90	72,56	9,92	3,72	гигр.
XXVII	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	72	194—196/2	72,70	9,78	4,10	72,58	9,57	4,02	(90)

Соед. XXI, М. в. 361 (масс-спектрометрически).

**2,2-ԴԻԱԼԿԻԼ-4-ՔԵՆԶԻԼ(ՖԵՆԻԼ)ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ-4-
ՔԱՑԱԿԱԲՔՐՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Մ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Լ. Հ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ,
Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Բ. Ա. ԶԱՈՒՇՅԱՆ

Ելնելով 2,2-դիալկիլտեղակալված-4-տետրահիդրոպիրանիլդենցիան-
քացախաթթվի էթիլէսթերից սինթեզված են 4-արիլ (արալկիլ) տեղակալված
տետրահիդրոպիրանյին շարքի ացետոնիտրիլներ և համապատասխան քա-
ցախաթթուներ ու նրանց ամինոէսթերներ, Ուսումնասիրված են սինթեզված
միացությունների կենսաբանական հատկությունները, Դիալկիլտեղակալված
տետրահիդրոպիրան-4-քացախաթթվի ամինոէսթերները ցուցաբերում են
արտահայտված խոլինոլիտիկ ակտիվություն:

**SYNTHESIS AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF 2,2-DIALKYL-
-4-PHENYL(BENZYL)TETRAHYDROPYRANYL-4-ACETIC ACIDS**

N. S. HAROUTYUNIAN, K. M. GHARIBIAN, L. H. HAKOPIAN, H. H. TOSSUNIAN,
S. H. VARTANIAN and K. A. CHAUSHIAN

Acetonitriles, corresponding acetic acids and amino esters of 4-
-aryl(aralkyl)-substituted tetrahydropyran series have been synthesized
starting from ethyl 2,2-dialkylsubstituted-4-tetrahydropyranylidene cyano-
acetates.

The biological properties of the synthesized compounds have been
studied. The aminoesters of the dialkylsubstituted tetrahydropyranyl-4-
-acetic acids display a marked cholinolytic activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Petrow V., Stephenson O., Wild A. M. — J. Pharm. and Pharmacol., 1958, vol. 10, p. 40—46.
2. Пат. ФРГ. 1,518,403 (1970): Morren H. — С. А., 1970, vol. 73, p. 98798.
3. Праут Ф., Фартман Р., Хуанг Е., Корпикс Ч., Тичелаар Г. — Синт. орг. преп. ИЛ, М., 1956, т. 7. с. 14, примеч. 7.
4. Siegel S., Boyer W. M., Jay R. R. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3237.
5. Kharasch M. S., Reimnuth O. — Orignard Reactions of Nonmetallic Substances. Prentice-Hall, Englewood Cliff, N. J., 1954. p. 1133ff; Гомо Т., Хирата И., Стоут Г. — Современная Органическая химия в вопросах и ответах. М. «Мир», 1971, с. 146.
6. Ригель Б., Моффет Р., Мак-Интош А. — Синт. орг. преп. М., ИЛ, 1952, т. 3. с. 153, 164.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛФОСФИНА И ТРИ-(БИСДИМЕТИЛАМИНО)ФОСФИНА С НЕКОТОРЫМИ β -АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

Г. Ц. ГАСПАРЯН, Г. Г. МИНАСЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

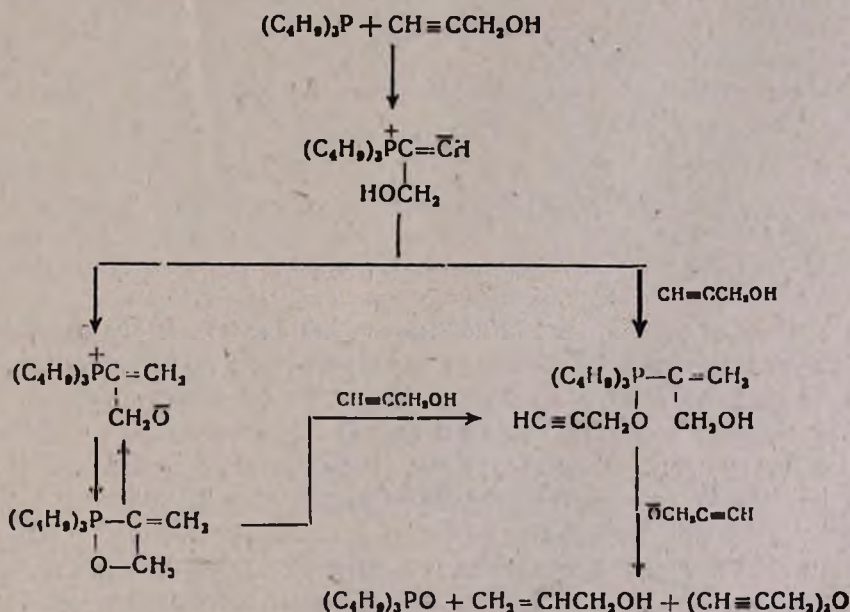
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1986

Найдено, что β -ацетиленовые спирты могут быть селективно гидрированы до этиленовых с помощью третичных фосфинов. Установлено, что легкость протекания реакции зависит от заместителей в молекуле спирта. Осуществлено взаимодействие три-(бисдиметиламино)фосфина с β -ацетиленовыми спиртами, приведшее к непредельным фосфонатам.

Библ. ссылок 2.

Ранее нами было вкратце сообщено о том, что пропаргиловый спирт может быть селективно гидрирован до аллилового с помощью третичных фосфинов [1]. Образование аллилового спирта представлялось протекающим по одной из нижеследующих альтернативных схем, включающих промежуточное образование β -фосфобетайна в результате атаки фосфина по центральному углеродному атому пропаргилового спирта.

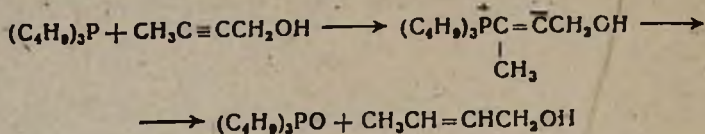


Промежуточное образование фосфобетайна было косвенно подтверждено снятием ИК и УФ спектров по ходу реакции.

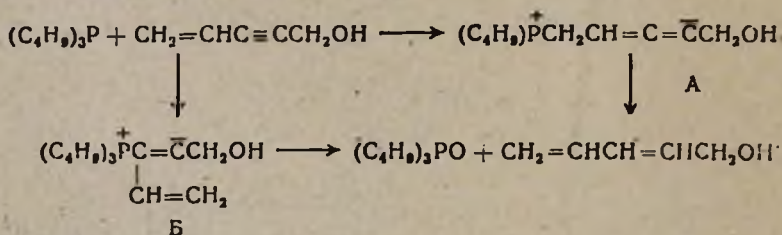
В продолжение этих исследований установлено, что найденная реакция носит общий характер. Ее удается осуществить как с третичными ацетиленовыми спиртами—2-метил-3-бутин-2-олом и 2-метил-5-гексен-3-

ин-2-олом, так и с 2-бутин-1-олом и 4-пентен-2-ин-1-олом, не содержащими терминальных ацетиленовых атомов водорода и отличающимися друг от друга характером заместителей при тройной связи. При этом было показано, что природа заместителей существенным образом отражается на легкости протекания реакции.

Так, взаимодействие 2-бутин-1-ола с трибутилфосфином в отличие от пропаргилового спирта, реагирующего с трибутилфосфином уже при 80°, с заметной скоростью происходит лишь при 140°. В качестве продуктов реакции были выделены 2-бутен-1-ол и трибутилфосфиноксид с выходами 25 и 25,3%, соответственно. Остальная часть исходных соединений без изменений вернулась обратно. На основании электронных факторов можно предположить, что реакция протекает по схеме, включающей атаку фосфина по углеродному атому, связанному с метильной группой.



4-Пентен-2-ин-1-ол реагирует с трибутилфосфином уже при 85° с образованием трибутилфосфиноксида и 2,4-пентадиен-1-ола с выходами 59 и 75%, соответственно. Легкость протекания реакции в этом случае объясняется, по-видимому, как облегчением нуклеофильной атаки, так и промежуточным образованием одного из двух сравнительно стабильных изомерных бетанов А и Б.



Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что метильная группа в γ-положении пропаргилового спирта затрудняет процесс гидрирования, а винильная, напротив, способствует ему.

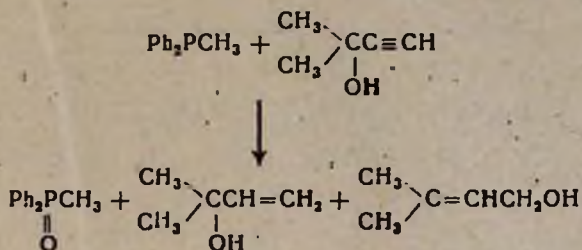
Следует отметить, что ни в случае 2-бутин-1-ола, ни 4-пентен-2-ин-1-ола нам не удалось обнаружить в продуктах реакции соответствующие эфиры (ди-2-бутиниловый и ди-4-пентен-2-иниловый), которые должны были образоваться исходя из схемы реакции. Специальным поставленным опытом показано, что ди-2-бутиниловый эфир в условиях реакции полностью подвергается вторичным превращениям с образованием продукта уплотнения.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом при 120° привело к образованию трибутилфосфиноксида (37%), смеси продуктов гидрирования—3-метил-2-бутен-1-ола и 2-метил-3-бутен-2-ола (26%) в соотношении 1,5:1 и 31,8% высококипящего вещества, соответствующего, по данным элементного анализа и масс-спектра, аддук-

ту трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом. Строение его пока нами не установлено.

Аналогично из продуктов реакции трибутилфосфина с 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олом было выделено 55% трибутилфосфиноксида, 60% смеси изомерных 2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (I) и 5-метил-1,4-гексадиен-3-ола (II), идентифицированных с помощью данных элементного анализа и ИК спектров. В ПМР спектре (8 м. д.), смеси изомерных спиртов наблюдаются: два синглетных сигнала от протонов метильных групп при 1,28 и 1,35 от *цис*- и *транс*-изомерных форм (I); при 1,76 и 1,81 два уширенных сигнала от протонов метильных групп при sp^2 -гибридизованном атоме углерода в (II); при 4,85 сигнал ОН группы и сложная мультиплетная картина от 4,9 до 6,6 м. д. от наложения сигналов протонов при двойной связи. Получено также 20% аддукта трибутил фосфина и 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола, структура которого нами пока не установлена.

При переходе от трибутилфосфина к дифенилметилфосфину наблюдалось почти количественное гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола.

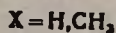
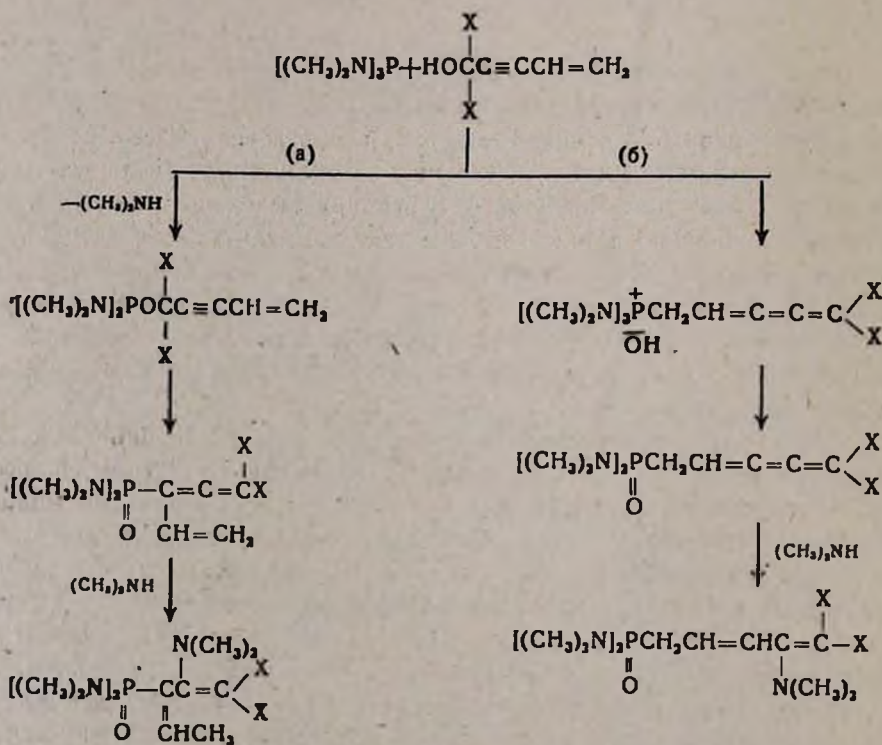
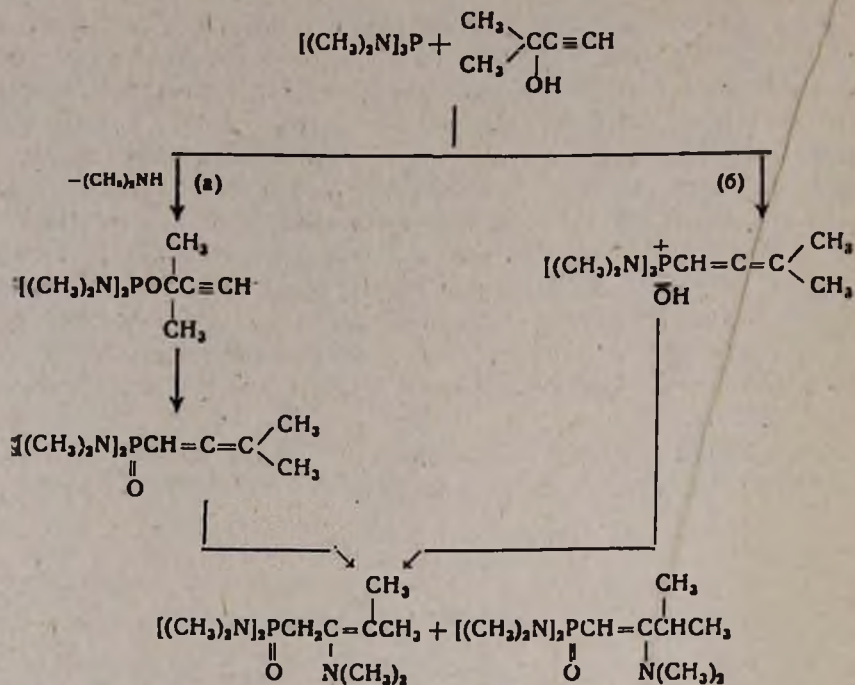


Нами осуществлено также взаимодействие β -ацетиленовых спиртов с три(бисдиметиламино)фосфином. Показано, что 2-метил-3-бутин-2-ол реагирует сходно с 2-пропин-1-олом [2] с образованием смеси бис(диметиламино)-2-диметиламино-3-метил-1- и 2-бутенилфосфиноксидов с общим выходом 45%. Из продуктов реакции выделено также 52% диметиламина. Однако парный ему продукт выделить нам не удалось. Реакция сопровождалась смолообразованием. По всей вероятности, смола представляет собой продукт уплотнения соответствующего алленилфосфиноксида. Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом можно представить себе протекающим по одной из нижеследующих схем.

Схема (а), аналогичная приведенной для 2-пропин-1-ола [2], включает в себя замещение диметиламиногруппы алкоксильной, псевдокляйзеновскую перегруппировку и присоединение диметиламина к образовавшемуся алленилфосфиноксиду. Согласно же схеме (б), тот же алленилфосфиноксид получается в результате реакции аномального замещения и последующего расщепления образовавшейся гидроокиси.

Реакция 4-пентен-2-ин-1-ола с три(бисдиметиламино)фосфином сопровождается сильным саморазогреванием и смолообразованием. Из продуктов реакции выделены бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-2-пропенилфосфиноксид (34%), диметил-4-пентен-2-иниламин (23%) и диметиламин (16%). Для образования фосфиноксида тео-

ретически возможны те же две схемы, что и в случае 2-метил-3-бутин-2-ола.



Однако нам кажется, что полученные данные в этом случае позволяют сделать выбор между двумя вышеприведенными схемами. В случае протекания реакции по схеме аномального замещения, по-видимому, следовало ожидать образования продукта с неразветвленной цепью. Псевдокляйзеновская же перегруппировка винилпропаргильных фосфитов происходит, как известно, без затрагивания двойной связи. Таким образом, путь (б), по всей вероятности, отпадает, и следует считать, что реакция происходит по схеме (а), включающей в себя псевдокляйзеновскую перегруппировку.

Аналогичный 2-метил-3-бутин-2-олу и 4-пентен-2-ин-1-олу ход реакции наблюдается и в случае 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола. В результате были получены бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-3-метил-2-бутенилфосфиноксид (26%), диметиламин (44%) и смола.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС. Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-4», длина колонки 3 м, наполнитель карбовакс 20 М на инертоне АW, газ-носитель—гелий.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-бутин-1-олом. 9,9 г (0,049 моля) трибутилфосфина и 3,4 г (0,049 моля) 2-бутин-1-ола нагревали 22 ч при 140° в запаянной ампуле. Перегонкой в вакууме получили 2,7 г (25%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 0,3 г (25%) 2-бутен-1-ола (ГЖХ). Обратно получили 6 г (61%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм и 2 г (58%) 2-бутин-1-ола (ГЖХ).

Взаимодействие трибутилфосфина с 4-пентен-2-ин-1-олом. 7,7 г (0,038 моля) трибутилфосфина и 3,1 г (0,038 моля) 4-пентен-2-ин-1-ола нагревали в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 16 ч. Перегонкой в вакууме получили 4,9 г (59%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 0,8 г (75%) 2,4-пентадиен-1-ола с т. кип. 80—83°/50 мм. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1640, 3085 (C=C сопр.), 3300—3500 (ОН). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 4,07 д (2Н, ОСН₂, $J=5,0$ Гц), 4,60 с (1Н, ОН), 4,9—6,5 м (5Н, =СН). Обратно получили 1,8 г (23%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом. 8,9 г (0,044 моля) трибутилфосфина и 3,7 г (0,044 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола нагревали при 120° 16 ч в запаянной ампуле. Перегонкой в вакууме получили 3,2 г (34%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 0,3 г (26%) смеси 3-метил-2-бутен-1-ола (I) и 2-метил-3-бутен-2-ола (II) в соотношении 1,5:1. ПМР спектр I (CD₃OD), δ , м. д.: 1,65 ш (6Н, =ССН₃), 4,03 д (2Н, СН₂О, $J=6,2$ Гц), 4,8 ш (1Н, ОН), 5,30 уш. т. (1Н, =СН). ПМР спектр II (CD₃OD), δ , м. д.: 1,37 с (6Н, СН₃), 4,8—5,3 м (2Н, =СН₂), 4,8 ш (1Н, ОН), 5,71 д. д. (1Н, =СН, $J_q=10,5$ Гц, $J_{mp}=18,0$ Гц). Получили также 0,4 г (16%) ацетона (ГЖХ), 165 мл (15%) ацетилен, дававшего с раствором Илосвая красный осадок и 3,9 г вещества с т. кип. 170—180°/1 мм, которое близко не исследо-

вано. Обратнo получили 2,6 г (29%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм и 0,2 г (5%) исходного спирта (ГЖХ).

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олом. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 16,4 г (0,081 моля) трибутилфосфина и 8,9 г (0,081 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола получили 9,8 г (55%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 1,8 г (59%) смеси 2-метил-3,5-гексадиен-2-ола и 5-метил-1,4-гексадиен-3-ола, перегнавшейся при 35—40°/11 мм. Найдено %: С 74,49; Н 10,05. $C_7H_{12}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 10,75. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595, 1605, 1640 ($C=C$), 3085 ($=CH_2$), 3300, 3450 (ОН). Получили также 4,9 г (20%) вещества с т. кип. 180—185°/1 мм, структура которого пока не установлена. Обратнo получили 4,2 г (25%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм.

Взаимодействие дифенилметилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 12,3 г (0,0615 моля) дифенилметилфосфина и 5,2 г (0,0615 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола перегонкой получили 4,2 г (31%) дифенилметилфосфиноксида с т. кип. 155°/1 мм и 1,4 г (80%) смеси 3-метил-2-бутен-1-ола (III) и 2-метил-3-бутен-2-ола (IV) в соотношении 1,5:1. ПМР спектр III (CD_3OD), δ , м. д.: 1,65 ш (6H, $=CCH_3$), 4,03 д (2H, CH_2O , $J=6,2$ Гц), 4,8 ш (1H, ОН), 5,30 уш. т (1H, $=CH$). ПМР спектр IV, δ , м. д.: 1,37 с (6H, CH_3), 4,8—5,3 м (2H, $=CH_2$), 4,8 ш (1H, ОН), 5,71 д. д (1H, $=CH$, $J_4=10,5$ Гц, $J_{mp}=18,0$ Гц). Получили также 0,4 г (10%) ацетона (ГЖХ) и 0,4 г вещества с т. кип. 196—200°/1 мм. Обратнo получили 6,1 г (49%) дифенилметилфосфина с т. кип. 122°/1 мм и 0,2 г (4%) исходного спирта (ГЖХ).

Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом. 6,8 г (0,042 моля) три(бисдиметиламино)фосфина и 3,5 г (0,042 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола нагревали при 120° 16 ч в запаянной ампуле. Перегонкой в вакууме получили 4,8 г (45%) смеси бис(диметиламино)-2-диметиламино-3-метил-1-бутенилфосфинаоксида (V) и бис(диметиламино)-2-диметиламино-3-метил-2-бутенилфосфинаоксида (VI) в соотношении 4:1, перегнавшейся при 126—130°/1 мм. Найдено %: С 53,95; Н 10,35; Р 11,50. $C_{11}H_{26}N_3PO$. Вычислено %: С 53,44; Н 10,52; Р 12,55. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1570, 1630 ($C=C$), 1180 ($P=O$), ПМР спектр V (CCl_4), δ , м. д.: 1,18 д (6H, $CH(CH_3)_2$, $J=7,2$ Гц), 2,55 д (12H, $PNCH_3$, $J=9,7$ Гц), 2,87 с (6H, NCH_3), 3,60 д (1H, PCN , $J=10,9$ Гц), 4,18 м (1H, $CH(CH_3)_2$). ПМР спектр VI (CCl_4), δ , м. д.: 1,60—1,70 м (6H, $=C(CH_3)_2$), 2,58 д (12H, $PNCH_3$, $J=9,5$ Гц). Получили также 1 г (53%) диметиламина (ГЖХ). После перегонки в перегонной колбе осталось 3 г смолы.

Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 4-пентен-2-ин-1-олом. К 6,3 г (0,038 моля) три(бисдиметиламино)фосфина прикапывали 3,1 г (0,038 моля) 4-пентен-2-ин-1-ола. При этом наблюдали сильную экзотермию. Перегонкой в вакууме получили 3,2 г (34%) бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-2-пропенилфосфиноксида с т. кип. 140—145°/1 мм. Найдено %: С 53,15; Н 9,23; Р 11,50. $C_{11}H_{24}N_3PO$. Вычислено %: С 53,87; Н 9,79; Р 12,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1630

(C=C), 1180 (P=O). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,77 д. д (3H, =CCH₃, $J_{\text{H,CH}_3}$ = 6,6 Гц, $^1J_{\text{PH}}$ = 3,0 Гц), 2,48 с (6H, CH₃), 2,64 с (12H, PNCH₃), 5,4—5,7 м (2H, =CH₂), 6,63 д. к (1H, =CH, $^3J_{\text{PH}}$ = 19,5 Гц). Получили также 0,3 г (16%) диметиламина (ГЖХ) и 1,2 г (23%) 2-диметиламино-2-метил-5-гексен-3-ина с т. кип. 75—77°/95 мм. ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 2,20 с (6H, NCH₃), 3,29 с (2H, NCH₃), 5,20—5,80 м (3H, CH=CCH₃). Количество смолы в перегонной колбе 4,3 г.

Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олом, 7,4 г (0,045 моля) три(бисдиметиламино)фосфина и 5 г (0,045 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола нагревали в запаянной ампуле при 120° 16 ч. Перегонкой в вакууме получили 6,8 г вещества, повторной перегонкой которого удалось выделить и идентифицировать 3,2 г (27%) бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-3-метил-2-бутилфосфиноксида с т. кип. 125—130°/1 мм. Найдено %: С 57,54; Н 9,40; Р 9,90. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{PO}$. Вычислено %: С 57,15; Н 10,26; Р 11,36. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610, 1640 (C=C), 1180 (P=O). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 6,28 д. к (1H, =CH, $^3J_{\text{PH}}$ = 19,4 Гц, J_{HCH_3} = 6,7 Гц), 2,56 д (12H, PNCH₃, $^1J_{\text{PH}}$ = 9,3 Гц), 2,50 с (6H, NCH₃), 1,76 д (3H, NC=CCH₃, $^3J_{\text{PH}}$ = 3,3 Гц), 1,66 д. д (3H, PC=CCH₃, J_{HCH_3} = 6,7 Гц, $^1J_{\text{PH}}$ = 3,2 Гц), 1,47 д (3H, NC=CCH₃, $^5J_{\text{PH}}$ = 2,9 Гц). Получили также 1 г (44%) диметиламина (ГЖХ). Количество смолы в перегонной колбе 2,3 г.

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ԵՎ ՏՐԻ(ԲԻՍԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ)ՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ β -ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ծ. ԳԱՍԳԱՐԻԱՆ, Գ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ β -ացետիլենային սպիրտները կարող են ընտրողաբար հիդրվել երրորդային ֆոսֆիններով, առաջացնելով էթիլենային սպիրտներ: Պարզված է, որ ռեակցիայի ընթացքը պայմանավորված է սպիրտի մոլեկուլում եղած տեղակալիչների բնույթով: Տրի(բիսդիմեթիլամինո)ֆոսֆինի և β -ացետիլենային սպիրտների փոխազդեցությամբ ստացված են չհագեցած ֆոսֆոնատներ:

THE INTERACTION OF TRIBUTHYLPHOSPHINE AND TRI(BISDIMETHYLAMINO)PHOSPHINE WITH SOME β -ACETYLENIC ALCOHOLS

G. Ts. GASPARIAN, G. G. MINASSIAN, M. Zh. HOVAKIMIAN
and M. H. INJIKIAN

It has been found that β -acetylenic alcohols may be selectionally hydrogenated to ethylenic by tertiary phosphines. It has been established that the reactions course depends from substituents in molecule of alcohol. The interactions of tri(bismethylamino)phosphine with β -acetylenic alcohols leads to unsaturated phosphonates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гаспарян Г. Ц., Киноян Ф. С., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №12, с. 763.
2. Кондратьев Ю. А., Емельянова О. Н., Швецова-Шилова К. Д., Негребецкий, В. В., Дымова С. Ф. — ЖОХ, 1977, т. 47, вып. 12, с. 2707.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.589+547.78

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ
КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

VI. СОЛИ *транс*- β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ
И ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

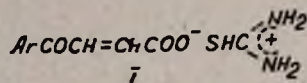
Р. Дж. ХАЧИҚЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1985

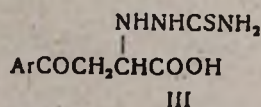
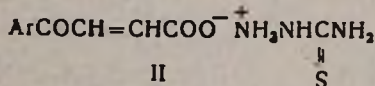
Соли тиомочевинны с органическими кислотами не описаны в литературе. Известны лишь псевдотиурониевые соли органических кислот, которые получают взаимодействием бензил- и 4-хлорбензилпсевдотиуронийхлорида с карбоновыми кислотами и применяют для идентификации карбоновых кислот [1].

В ходе исследования реакции тиомочевинны с *транс*- β -ароилакриловыми кислотами нами установлено, что при комнатной температуре, согласно данным ИК и УФ спектроскопии, образуются соли I.



Согласно данным биологических испытаний, некоторые соли β -ароилакриловых кислот обладают фунгицидной, бактерицидной и гипотензивной активностью [2]. Поскольку соли β -ароилакриловых кислот с тиомочевинной имеют весьма ограниченную растворимость в воде и технических маслах, была сделана попытка получения солей с тиосемикарбазидом, т. к. наличие дополнительной аминогруппы могло бы увеличить растворимость.

Найдено, что при комнатной температуре β -ароилакриловые кислоты образуют с тиосемикарбазидом соли II. При кипячении в спирте получены аддукты по двойной связи III. Образование аддуктов в этих условиях характерно также для гидразина и семикарбазида [3].



Образование солей тиомочевинны и тиосемикарбазида с *транс*- β -ароилакриловыми кислотами объяснимо, поскольку они являются сильными кислотами ($\text{pH} \approx 1-2$).

Экспериментальная часть

ИК спектры получили на приборе UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводили в системе бензол—ацетон 1 : 5 на силуфол, проявитель—пары йода.

Соли β-ароилакриловых кислот с тиомочевинной (I). К раствору 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты в 10—15 мл ацетона прилили раствор 0,72 г (0,01 моля) тиомочевинны в 5 мл ацетона. Смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре (18—20°). Затем осадок отфильтровали, промыли 5 мл холодного ацетона, высушили. ИК спектры, см^{-1} : 1615, 1580, 1410 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром. и COO^-), 980 ($\text{CH}=\text{CH}$ -транс), 1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 3060 (CH аром.), 2400—2800 ($-\text{N}^+ \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$), 3180, 3380, (NH_2), 1125, 1280, ($\text{C}=\text{S}$). УФ спектры, λ_{max} (CH_3OH), нм : 204—205, 242,5 (табл. 1).

Таблица 1

Соли I, II

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Вычислено, %			Найдено, %		
				C	H	N	C	H	N
C_6H_5	NHCNH_2 $\parallel$ S	78	до 300 не плавится	52,4	4,8	11,1	52,7	5,2	11,5
<i>л</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	NHCNH_2 $\parallel$ S	65	212	51,1	5,0	9,9	50,9	4,9	10,2
$\text{C}_{10}\text{H}_{11}$	NHCNH_2 $\parallel$ S	85	до 300 не плавится	58,8	5,9	9,2	59,0	6,2	8,8
<i>л</i> - ClC_6H_4	NHCNH_2 $\parallel$ S	70	до 300 не плавится	46,1	3,9	9,8	46,6	4,2	10,1
<i>л</i> - ClC_6H_4	NHNHCNH_2 $\parallel$ S	54	270	43,8	4,0	13,9	43,5	3,8	14,0
<i>л</i> - BrC_6H_4	NHNHCNH_2 $\parallel$ S	69	200	38,2	3,5	12,1	38,6	3,7	12,2

Соли β-ароилакриловых кислот с тиосемикарбазидом (II). Получили аналогичным способом. ИК спектры, см^{-1} : 1680 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1585 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром., COO^-), 985 ($\text{CH}=\text{CH}$ -транс), 1275 ($\text{C}=\text{S}$), 2400—2800 ($-\text{N}^+ \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$), 3300 (NH_2) (табл. 1).

β-Ароил-α-(β-N-тиосемикарбазидо)пропионовые кислоты III. Смесь 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты и 0,91 г (0,01 моля) тиосемикарбазида кипятили в 5 мл спирта 6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 5 мл спирта и горячей водой, высушили. ИК спектры, см^{-1} :

1710, 1680 (C=O), 1600 (CH=CH аром.) 1180 (C=S), 3300 (NH₂),
(табл. 2).

Таблица 2

Пропионовые кислоты III				
Ar	Выход, %	Т. пл., °C (гор. вода)	Вычис- лено, %	Найде- но, %
			N	N
C ₆ H ₅	82	135-136	15,7	16,1
n-CH ₃ C ₆ H ₄	64	154-155	14,7	14,2
n-BrC ₆ H ₄	51	142-143	12,1	12,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Schroeder D. C. — Chem. Rev., 1955, vol. 55, p. 181.
2. Хачикян Р. Дж., Григорян Г. В., Азбалаян С. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 373.
3. Bougault T., Chabrier P. — Compt. rend., 1949, vol. 228, p. 1952.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 454—456 (1986 г.)

УДК 547.556.9+547.772.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИДИНА ЧЕРЕЗ 3+2 ЦИКЛИЗАЦИЮ

А. Ц. КАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,
С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

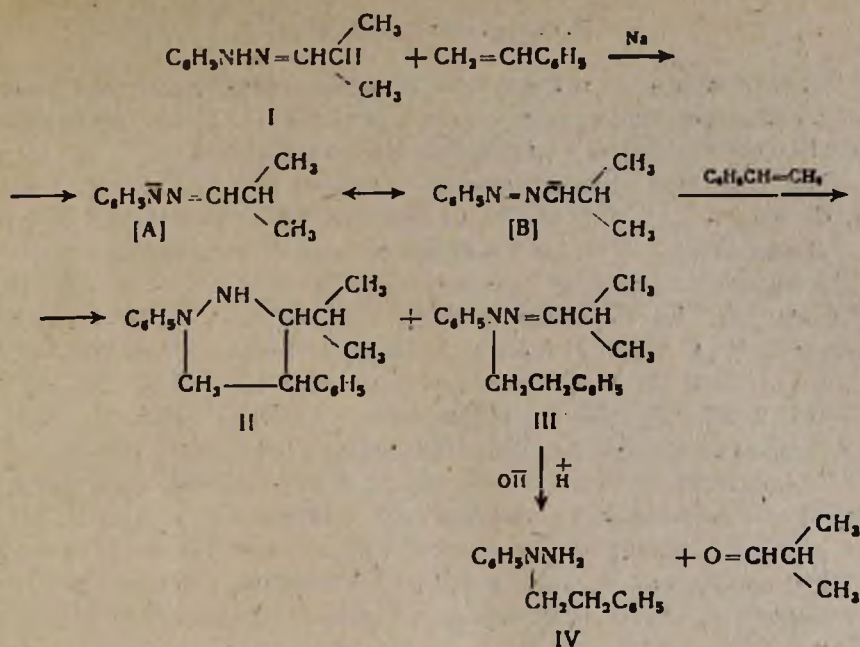
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 II 1986

В ряде работ по алкилированию N-бензилальд- и кетиминов стиролом в присутствии каталитических количеств сильноосновных агентов было показано, что имеют место 3+2 циклоалкилирование, α-С-алкилирование и имин-иминная изомеризация [1—3]. Поскольку фенилгидразоны являются своеобразными азотистыми аналогами N-бензилиминов, нами было сделано предположение, что они могут вступать в реакции 3+2 анионного циклоприсоединения с образованием производных пиразолидина.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия фенилгидразона изомасляного альдегида (I) со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия.

Показано, что взаимодействие I со стиролом в бензоле при нагревании в течение 4 ч приводит к образованию 3-изопропил-1,4-дифенилпиразолидина (II) и N-фенил- N-(β-фенилэтил)гидразона изомасляного альдегида (III) с выходами 7 и 4%, соответственно.

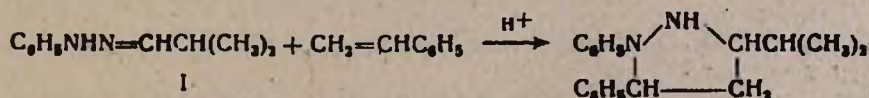


При осуществлении реакции в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и дальнейшей обработке кислотой выходы II и IV составляют 35 и 30%. Повышение выходов продуктов реакции в сильнополярном растворителе можно объяснить тем, что промежуточный анион А из-за своей устойчивости имеет малую реакционную способность; при применении полярных растворителей реакционноспособность нуклеофила повышается [4].

Строение продуктов реакции установлено на основании данных элементного и ИК спектрального анализов, встречным синтезом, а индивидуальность — тонкослойной хроматографией.

Как видно из вышеприведенной схемы, получающийся в ходе реакции анион А может переанионизироваться в анион В, поэтому не исключено образование 1,5-дифенилизопропилпиразолидина (V), изомерного с II.

Для доказательства строения II осуществлен синтез V алкилированием фенилгидразона изомасляного альдегида стиролом в присутствии серной и уксусной кислот по [5]. При этом получен V с выходом 55%, который не идентичен с II.



Строение III установлено синтезом его из N-фенил- N-(β-фенил-этил)гидразина (IV) и изомасляного альдегида. Выход III 75%.

Чистота исходных и продуктов реакции определялась при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (ч. д. а.), проявитель—йод. ИК спектры сняты на приборах ИКС-14 и UR-10.

Взаимодействие I со стиролом в бензоле. Смесь 16,2 г (0,1 моля) I, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 30 мл бензола, 0,05 г натрия и 0,05 г неозона Д кипятили 4 ч. После удаления растворителя и непрореагировавших исходных продуктов получено 1,86 г (7%) II с т. кип. 183—185°/2 мм, n_D^{20} 1,5970. Найдено %: С 81,40; Н 8,37; N 10,42. $C_{18}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 81,20; Н 8,27; N 10,53. R_f 0,69 (гексан—толуол, 25 : 35). ИК спектр: 3320 $см^{-1}$ (NH). Получено также 1,1 г (4%) III с т. кип. 166—167°/2 мм, n_D^{20} 1,5840. Найдено %: С 81,07; Н 8,27; N 10,53. R_f 0,81 (гексан—толуол, 25 : 35). ИК спектр: 1640 $см^{-1}$ (C=N).

При кипячении реакционной смеси с 30% серной кислотой в течение 3 ч и дальнейшем подщелочении получается только II, III же подвергается гидролизу с образованием IV с т. кип. 171—172°/3 мм [6].

При проведении реакции в ГМФТА в течение 4 ч при 120—130° и дальнейшей обработке 30% серной кислотой получают II с выходом 35% и IV с выходом 30%.

Взаимодействие I со стиролом в присутствии серной и уксусной кислот. К смеси 16,2 г (0,1 моля) I, 14,7 г (0,15 моля) серной кислоты, 20 мл уксусной кислоты и 25 мл воды прикапывали в течение 15 мин 10,4 г (0,1 моля) стирола. Смесь после 16-часового отстаивания разбавляли 50% раствором едкого натра и экстрагировали бензолом. Получено 14,6 г (54,8%) V с т. кип. 194—198°/4 мм, n_D^{20} 1,5860. Найдено %: С 81,07; Н 8,47; N 10,42. $C_{18}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 81,20; Н 8,27; N 10,53. R_f 0,72 (гексан—толуол, 25 : 35). ИК спектр: 3300 $см^{-1}$ (—NH).

Взаимодействие IV с изомасляным альдегидом. К смеси 10 г (0,047 моля) IV и 25 мл этилового спирта при комнатной температуре медленно прикапали 3,4 г (0,04 моля) изомасляного альдегида. После прикапывания смесь нагревали в течение 0,5 ч при 50—60°. Получено 10 г (75%) III с т. кип. 166—167°/2 мм, n_D^{20} 1,5840.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Мартirosян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 674.
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартirosян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 9, с. 763.
3. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Ревазова Л. В., Мартirosян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 316.
4. Мартirosян Г. Г., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Белецкая И. П. — ЖОрХ, 1978, т. 14, № 1, с. 15.
5. Le Fevre G., Sinbandhit S., Hamellin J. — Tetrah., 1979, vol. 35, № 15, p. 1821.
6. Малхасян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Мартirosян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 611.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛФОСФИНА С β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

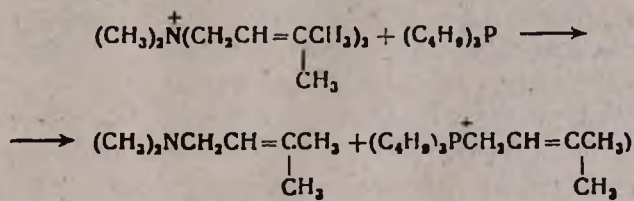
С. А. ЗАЛИНЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

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

Поступило 27 II 1986

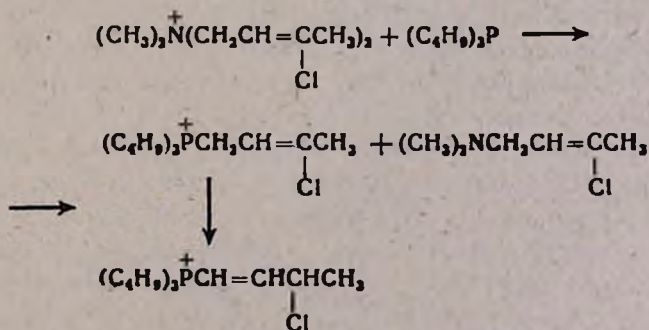
Четвертичные соли аммония широко используются в реакциях С-, О- и N-алкилирования. Мы не нашли в литературе данных о Р-алкилировании при взаимодействии аммониевых солей с фосфинами, за исключением солей манниховских оснований и родственных соединений с чрезвычайно легко отщепляющейся алкилирующей группой [1].

Нами установлено, что трибутилфосфин при 140° алкилируется хлористым диметилди-(γ,γ -диметилаллил)аммонием с образованием хлористого трибутил(γ,γ -диметилаллил)фосфония и диметил- γ,γ -диметилаллиламина с выходами 58 и 39%, соответственно.

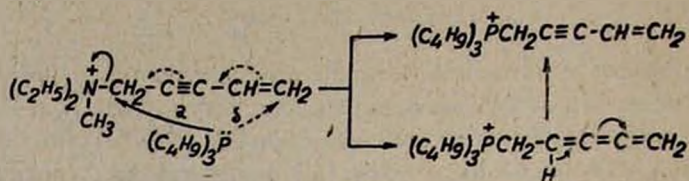


В ИК спектре соли имеется поглощение при 1660 см^{-1} , характерное для β,γ -двойной связи. Примечательно, что в результате реакции получается чистая соль с β,γ -непределельной группой, т. е. процесс не сопровождается прототропной изомеризацией.

Несколько иная картина наблюдается при нагревании трибутилфосфина с хлористым диметилди-(γ -хлоркротил)аммонием. В качестве фосфорсодержащих продуктов реакции в этом случае была получена смесь фосфониевых солей с α,β - и β,γ -непределельными группами с общим выходом 49%.



Нами исследована также реакция трибутилфосфина с йодистым диэтилметил-(3-винилпропаргил)аммонием, приведшая к образованию сходно построенной фосфониевой соли (24%), диэтилметиламина и большого количества смолы, представляющей собой, по-видимому, продукты уплотнения аммониевой и фосфониевой солей с винилпропаргильной группой. Образование продуктов реакции можно представить себе как в результате нормального (S_N2), так и аномального (S_N2') замещения (пути а и б, соответственно), поскольку строение отщепляющейся группы не позволяет сделать выбора между этими двумя путями.



Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20.

Взаимодействие трибутилфосфина с хлористым диметилди-(γ,γ-диметилаллил)аммонием. 4,6 г (0,0228 моля) трибутилфосфина и 4,9 г (0,0228 моля) аммониевой соли нагревали в токе азота при 140° в течение 20 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после отгонки растворителя перегнали. Получен 1 г (39,4%) диметил-γ,γ-диметилаллиламина с т. пл. пикрата 101—102°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой в вакууме в токе азота получено обратно 1,8 г (41%) трибутилфосфина с т. кип. 98—100°/10 мм. Оставшийся после экстрагирования эфиром осадок промыли несколько раз водой, эфиром и высушили в вакууме. Получено 4,1 г (58,33%) хлористого трибутил-(γ,γ-диметилаллил)фосфония, который не удалось закристаллизовать. Найдено %: С 66,25; Н 10,89; Р 10,50; Cl 11,56. $C_{17}H_{36}PCl$. Вычислено %: С 66,55; Н 11,74; Р 10,11; Cl 11,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (β,γ дв. св.). Из водного слоя высаживанием получено обратно 1,5 г (29,3%) исходной аммониевой соли. Найдено %: Cl 16,89; $C_{12}H_{24}NCl$. Вычислено %: Cl 16,35.

Взаимодействие трибутилфосфина с хлористым диметилди-(γ-хлоркритил)аммонием. Смесь 3 г (0,015 моля) трибутилфосфина и 3,9 г (0,015 моля) аммониевой соли нагревали в токе азота при 120° 10 ч. Смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт перегнали. Получено 0,6 г (32%) диметил-γ-хлоркритиламина с т. пл. пикрата 117—118°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой в вакууме получено 1,2 г (42,6%) трибутилфосфина с т. кип. 98—100°/10 мм. Остаток несколько раз промыли водой, эфиром и высушили в вакууме. Получено 2,4 г (49,6%) смеси хлористых солей трибутил-(3-хлор-1-бутенил)- и трибутил-(3-хлор-2-бутенил)фосфония. Найдено %: С 57,92; Н 10,81; Р 9,02; Cl 11,68. $C_{16}H_{33}PCl_2$. Вычислено %:

C 58,71; H 10,09; P 9,48; $\overline{\text{Cl}}$ 10,85. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610 (α , β -дв. св.), 1660 (β , γ -дв. св.). Из водной части высаливанием получено обратно 1,3 г (33,3%) исходной аммониевой соли. Найдено %: $\overline{\text{Cl}}$ 14,05. C₁₀H₁₈NCI₃. Вычислено %: $\overline{\text{Cl}}$ 13,73.

Взаимодействие трибутилфосфина с йодистым диэтилметил-(γ -винилпропаргил)аммонием. Смесь 5 г (0,025 моля) трибутилфосфина и 7 г (0,025 моля) аммониевой соли нагревали в токе азота при 55—60° 2 ч. Затем смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт перегнали. Получено 0,4 г (18,4%) диэтилметиламина с т. пл. пикрата 182—183°, не дающего депрессии т. пл. в смеси с известным образцом. Перегонкой в вакууме получено обратно 2,3 г (46%) непрореагировавшего трибутилфосфина с т. кип. 98—100°/10 мм. Остаток в реакционной колбе промыли водой, отделили водный слой от осадка. Осадок растворили в хлористом метиле, высушили сульфатом магния и после отгонки растворителя высушили в вакууме. Получено 2,3 г (24%) йодистого трибутил-(γ -винилпропаргил)фосфония. Найдено %: C 52,00; H 7,94. C₁₇H₃₂PI. Вычислено %: C 51,77; H 8,11. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C сопр.), 2250 (C≡C). В процессе реакции образовалось 4,1 г смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hellmann, O. Schumacher — *Апп.*, 1961, vol. 640, p. 79.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 459—462 (1986 г.)

УДК 547.333.4+620.197.3

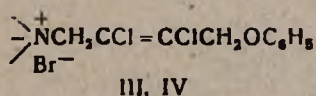
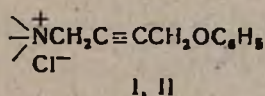
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУ

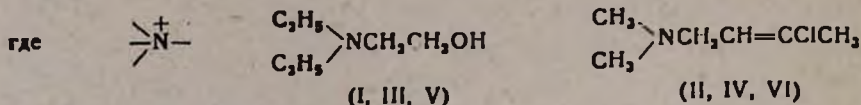
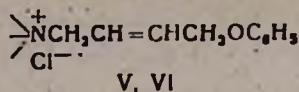
Д. Г. РАФАЕЛЯН, С. С. АВАГЯН, Т. Р. МЕЛИКЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 21 02 1986

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие 4-фенокси-2-хлор-2-бутенилгую группу, являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии [1]. С целью исследования зависимости защитных свойств от строения синтезированы новые четвертичные аммониевые соединения I—VI с различными β , γ -непредельными группами.





Синтез солей I—VI осуществлен алкилированием третичных аминов соответствующими непредельными галогенидами.

Гравиметрическим и электрохимическим методами изучены ингибирующие свойства синтезированных соединений I—VI.

Гравиметрические исследования проводились в 14% соляной кислоте при 100° и концентрации ингибитора 1% на стали марки Ст. 45. Определены скорость коррозии, ингибиторный эффект и степень защиты (табл. I).

Таблица I

Результаты гравиметрических исследований четвертичных аммониевых солей I—VI

С о л ь	Скорость коррозии, г/м ² ч	Ингибиторный эффект	Степень защиты, %
$\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ I	22	93,1	98,92
$\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$ III	34	60,2	98,30
$\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ V	78	26,2	96,2
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ II	19	108	99,0
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{Br}^-$ IV	44	46,5	97,8
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ VI	80	25	96,1
Без ингибитора	2050		

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что все исследованные четвертичные аммониевые соли обладают выраженными защитными свойствами со степенью защиты 96,1—99%. Как и следовало ожидать, существует определенная зависимость между строением и ингибирующими свойствами исследуемых соединений. Менее эффективны в качестве ингибиторов кислотной коррозии соединения, содержащие 4-фенокси-2-бутенильную группу (V, VI). Замена атомов водорода двойной связи на атомы хлора приводит к повышению защитных свойств (III, IV), что, по-видимому, объясняется экранизирующим влиянием заместителей, препятствующих приближению ионов водорода к поверхности металла. Значительное увеличение ингибирующих свойств наблюдается также при переходе от четвертичных аммониевых солей с 2-бутенильной группой (III—VI) к аналогичным солям с 2-бутильной группой (I, II). Добавка 1% соединений I и II к 14% раствору соляной кислоты при 100° снижает скорость коррозии в 93 и 108 раз, соответственно. Большую эффективность этих соединений в качестве ингибиторов кислотной коррозии можно объяснить взаимодействием π -электронов тройной связи с поверхностью металла.

С целью изучения влияния синтезированных соединений на степень торможения катодного и анодного процессов были сняты поляризационные кривые в 14% соляной кислоте на потенциостате ПП-5848 при 20° и поляризации 0,05В (табл. 2).

Таблица 2

Результаты электрохимических исследований при 20°, поляризации 0,05 В, концентрации ингибитора 0,5%

Соединения	Плотность тока, i , mA/cm^2		Ингибиторный эффект		Степень защиты, %	
	катодный	анодный	катодный	анодный	катодный	анодный
Без ингибитора	1,482	0,991	—	—	—	—
I	0,093	0,089	15,96	11,10	93,24	90,99
II	0,071	0,061	20,75	16,32	95,18	93,87
III	0,111	0,082	13,39	12,05	92,53	91,71
IV	0,155	0,106	9,54	9,34	89,52	89,30
V	0,164	0,186	9,02	5,34	88,91	81,26
VI	0,196	0,248	7,54	3,99	86,75	74,95

Как видно из полученных экспериментальных данных (табл. 2), все изученные соединения являются ингибиторами омешанного типа с преобладанием катодного торможения. Наибольшую ингибирующую эффективность проявляют соединения I и II, содержащие тройную связь. При этом обеспечивается степень катодной защиты до 95,18%.

Данные электрохимических исследований согласуются с данными гравиметрических исследований.

Четвертичные аммониевые соли II—VI

Соединение	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	Т. пл., °C	R _f *	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl ⁻	Br ⁻	N	Cl ⁻	Br ⁻
II	15	92,1	143	0,56	4,30	22,10	—	4,45	22,61	—
III	0,5	94,5	152	0,50	3,20	—	18,99	3,38	—	19,37
IV	1	93,6	168	0,42	3,11	—	18,05	3,26	—	18,62
V	8	91,8	гигр.	1,57	4,32	11,12	—	4,67	11,85	—
VI	12	90,9	гигр.	0,54	4,02	10,31	—	4,22	10,72	—

* Система бутанол : этанол : вода : уксусная кислота, 10 : 7 : 3 : 1.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20. ТСХ проводили на пластинке «Silufol UV-254»; проявитель—пары йода. Исходные 1-галоген-4-фенокси-(2,3-дихлор)-2-бутены и 1-хлор-4-фенокси-2-бутин получены согласно [2].

Синтез N,N-диэтил-N-(2-оксиэтил)-N-(4-фенокси-2-бутинил)аммонийхлорида (I). Смесь 18,7 г (0,1 моля) 1-хлор-4-фенокси-2-бутина (т. кип. 105—106°/2 мм, d_{40}^{15} 1,3638, n_D^{15} 1,5479) и 11,7 г (0,1 моля) N,N-диэтил-2-этанолamina в 50 мл эфира перемешивают при комнатной температуре 10 ч. Фильтрованием отделяют кристаллы, растворяют в абс. этаноле, осаждают абс. эфиром и высушивают, получают 27,5 г (92,9%) соли I с т. пл. 139°. R_f 0,52. Найдено %: N 4,52; Cl⁻ 11,09. C₁₈H₂₄NO₂Cl. Вычислено %: N 4,70; Cl⁻ 11,93. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1050 (—O—C—), 2230 (—C≡C—), 1500—1600, 3030—3070 (C₆H₅), 2600—2800 (солевой эффект). Аналогично получены соединения II—VI.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Казарян Ж. А., Авагян С. С., Тагмазян К. Ц. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 725.
2. Бабаханян А. В., Худавердян Г. А., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 2, с. 131.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ ПУТЬ ОБРАЗОВАНИЯ β -ФОСФОБЕТАИНА

Ранее нами было установлено [1, 2], что трибутилфосфин при взаимодействии с фенил-, винил- и изопропенилацетиленами образует 1:1 аддукты, представляющие собой фосфобетаины с отрицательным зарядом на β - и δ -углеродных атомах непредельной группы. В продолжение этих исследований аналогичный β -фосфобетаин получен взаимодействием трибутилфосфина с дифенилацетиленом и, что особенно интересно, найдено, что тот же продукт образуется при депротонировании трибутил-1,2-дифенилвинилфосфонийбромиды под действием триэтиламина.

Взаимодействие трибутилфосфина с дифенилацетиленом. Смесь 4 г (0,0198 моля) трибутилфосфина и 3,6 г (0,0198 моля) дифенилацетилена нагревали 52 ч при температуре реакционной смеси 190°. После отгонки в вакууме (1 мм) непрореагировавших трибутилфосфина и дифенилацетилена получено 3,1 г (41,4%) 1:1 аддукта трибутилфосфина и дифенилацетилена. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580, 1610, 3030, 3070, 3090.

К раствору 3 г (0,0078 моля) аддукта в 15 мл сухого эфира добавили по каплям 2,1 мл (0,0015 моля) 40% раствора бромистоводородной кислоты. Водный слой отделили, экстрагировали хлороформом, хлороформный слой высушили над сернистым магнием, растворитель отогнали, остаток тщательно промыли сухим эфиром, высушили в вакууме. Получено 1,5 г (42,3%) бромистого трибутил(1,2-дифенилвинил)фосфония. Найдено %: Br^- 17,57. $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{PBr}$. Вычислено %: Br^- 17,35 ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580, 1610, 3030, ТСХ: R_f 0,78 в системе изобутиловый спирт:вода:уксусная кислота—4:1:2 и R_f 0,64 в системе изобутиловый спирт:уксусная кислота:гептан:вода—5:2:1:1.

Депротонирование трибутил-1,2-дифенилвинилфосфонийбромиды. Смесь 4,8 г (0,0104 моля) трибутил 1,2-дифенилвинилфосфонийбромиды и 3 г (0,003 моля) триэтиламина в 10 мл абс. гексана кипятили в токе аргона с обратным холодильником 6 ч. Осадок отфильтровали, промыли 3 раза сухим эфиром, перекристаллизовали из этанола, высушили в вакууме. Получено 1,4 г (76,9%) гидробромид триэтиламина ст. пл. 247—248°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Фильтрат соединили с эфирными вытяжками и перегнали. После удаления растворителя осталось 2,3 г (60,5%) β -фосфобетаина. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580, 1600 (бенз. кольцо, дв. связь).

Взаимодействием его с бромистоводородной кислотой получен с 67% выходом трибутил-1,2-дифенилвинилфосфонийбромид, идентифицированный сравнением со специально синтезированным образцом.

Найдено %: Br^- 17,92. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1585, 1600—1610. ТСХ: R_f 0,64 в системе изобутиловый спирт:уксусная кислота:гептан:

вода — 5:2:1:1 и R_f 0,78 в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота — 4:1:2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гаспарян Г. Ц., Минасян Г. Г., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 456.
2. Гаспарян Г. Ц., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 195.

М. Ж. ОВАКИМЯН
С. К. БАРСЕГЯН
Г. Ц. ГАСПАРЯН
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 III 1982

Д 1
-III
Л
:ХОТ
: ИСТИН

Անօրգանակաճ Բիմիա

Միրզոյան Յ. Վ., Թառայան Վ. Մ. , Կարապետյան Ա. Ա. — <i>Մուլիբդենատոմ- տայական հետերոպոլիթթի և տուրիդինային երկնագույնի ռեակցիայի ուսումնասիրութիւնը</i>	401
Հովսեփյան Ս. Ն., Մուշեղյան Լ. Գ., Գրիգորյան Լ. Հ., Բաբայան Մ. Ա. — <i>Մուլ- ֆադինի և մետադինի էքստրակցիոն-ֆուոքիմիստիկական որոշումը էոդինով</i>	409

Օրգանակաճ Բիմիա

Գրիգորյան Գ. Ս., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — <i>Վերսպրահի ոստ- ման խնդրի մասնականից վիճակը</i>	413
Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ա., Դվորյանչիկով Ա. Ի. — <i>4-Մեթիլ-5-զիէիդրո- 2H-պիրանի և 4-մեթիլէնտետրահիդրոպիրանի զուգորդած հալոգենացումը</i>	431
Հարությունյան Ն. Ս., Ղարիբյան Կ. Մ., Հակոբյան Լ. Հ., Թոսունյան Հ. Հ., Վար- զանյան Ս. Հ., Զաուրյան Ք. Ա. — <i>2,2-Դիալիլ-4-բենզիլ(ֆենիլ)տետրա- հիդրոպիրանիլ-4-քացախաթթուների սինթեզը և որոշ փոխարկումները</i>	438
Գասպարյան Գ. Մ., Մինասյան Դ. Գ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իճեհիյան Մ. Հ. — <i>Տրի- բուտիլֆոսֆինի և տրի(ցիսդիմեթիլամինո)ֆոսֆինի փոխազդեցութիւնը մի քանի չ-ացետիլէնային ոպիրտներին հետ</i>	445

Կարճ հաղորդումներ

Խաչիկյան Ռ. Զ., Դրիգորյան Դ. Վ., Ազրալյան Ս. Գ. — <i>Թիոմիզանյութի հետ β-արոիլակրիլաթթուների ռեակցիայի ուսումնասիրութիւն. VI, Թիոմի- միզանյութի և թիոսեմիկարբազիդի հետ տրանս-β-արոիլակրիլաթթուների աղբը</i>	452
Ղազարյան Հ. Բ., Միսաքյան Ս. Օ, Գեուեքյան Ա. Ն., Գրիգորյան Է. Ա., Միրաք- յան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., — <i>Պիրազոլիդինի ածանցյալների ոստ- ցումը 3+2 ցիկլացումով</i>	454
Զալիյան Ս. Ա., Խաչատրյան Ռ. Հ., Իճեհիյան Մ. Հ. — <i>Տրիբուտիլֆոսֆինի փոխ- ազդեցութիւնը β-չհագեցած չորրորդային ամոնիումային աղերի հետ</i>	457
Ռաֆայելյան Դ. Գ., Ավագյան Ս. Ս., Մելիքյան Տ. Ռ., Քանմազյան Կ. Մ. — <i>β-չ- Չհագեցած խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի սին- թեզը և արգելակիչ հատկութիւնների ուսումնասիրութիւնը</i>	459

Նամակներ խմբագրութեանը

Հովակիմյան Մ. Ժ., Բարսեղյան Ս. Կ., Գասպարյան Դ. Մ., Իճեհիյան Մ. Հ. — β-Ֆոսֆորետաինի կազմավորման նոր ուղի	463
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Аналитическая химия

- Мирзоян Ф. В., **Тараян В. М.**, Каралетян А. А. — Изучение реакции молибдотанталовой гетерополикислоты с толуидиновым голубым . . . 401
- Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г., Григорян Л. А., Бабаян М. А. — Экстракционно-флуориметрическое определение сульфазина и метазина эозинном 409

Органическая химия

- Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Современное состояние вопроса получения хлоропрена 413
- Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И. — Сопряженное галогенирование 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана и 4-метилентетрагидропирана 431
- Арутюнян Н. С., Гарибян К. М., Акопян Л. А., Тосунян А. О., Вартанян С. А., Чаушян К. А. — Синтез и некоторые превращения 2,2-диалкил-4-бензид-(фенил)тетрагидропиранил-4-уксусных кислот 438
- Гаспарян Г. Ц., Минасян Г. Г., Овакимян М. Ж., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — Взаимодействие трибутилфосфина и три-(бисдиметиламино)фосфина с некоторыми β -ацетиленовыми спиртами 445

Краткие сообщения

- Хачикян Р. Дж., Григорян Г. В., Агбальян С. Г. — Исследование реакции β -ароилакриловых кислот с тиомочевниной. VI. Соли транс- β -ароилакриловых кислот с тиомочевниной и тиосемикарбазидом 452
- Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Геолецян А. Н., Григорян Э. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Получение производных пиразолидина через 3+2 циклизацию 454
- Звлинян С. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. — Взаимодействие трибутилфосфина с β , γ -непредельными четвертичными аммониевыми солями 457
- Рафаэлян Д. Г., Авагян С. С., Меликян Т. Р., Тагмазян К. Ц. — Синтез и исследование ингибирующих свойств четвертичных солей аммония, содержащих β , γ -непредельную группу 459

Письма в редакцию

- Овакимян М. Ж., Барсегян С. К., Гаспарян Г. Ц., Инджикян М. Г. — Новый путь образования β -фосфобетанна 463

CONTENTS

Analytical Chemistry

<i>Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Karapetian A. A.</i> — Investigation of the Reaction Between Molybdotantalic Heteropolyacid and Toluidine Blue	401
<i>Houseplan Ye. N., Musheghian L. G., Grigorian L. H., Babayan M. A.</i> — Extractive-Eluorimetric Determination of Sulphazine and Methazine	409

Organic Chemistry

<i>Grigorian G. S., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Current Status of Chloroprene Production Problem	413
<i>Guevorkian A. A., Arakellian A. S., Dvorlanchikov A. I.</i> — Conjugated Halogenation of 4-Methyl-5,6-dihydro-2H-pyran and 4-Methylenetetrahydropyran	431
<i>Haroutyunian N. S., Gharibian K. M., Hakopian L. H., Tossunian H. H., Vartanian S. H., Chaoushian K. A.</i> — Synthesis and Certain Transformations of 2,2-Dialkyl-4-phenyl(benzyl)Tetrahydropyran-4-Acetic Acids	438
<i>Gasparian G. Ts., Minassian G. G., Hovakimian M. Zh., Injikian M. H.</i> — The Interaction of Triethylphosphine and Tri(bisdimethylamino)Phosphine with Some β -Acetylenic Alcohols	445

Short Communications

<i>Khachikian R. J., Grigorian G. V., Aghballan S. G.</i> — Investigation of the Reaction Between β -Aroylacrylic Acids and Triourea. VI. Salts of Trans- β -Aroylacrylic Acids with Thiourea and Thiosemicarbazide	452
<i>Ghazarian A. Ts., Missarian S. O., Gyoletian A. N., Grigorian E. A., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Preparation of Pyrazolidine Derivatives by Means of 3+2-Cyclization	454
<i>Zaitinian S. A., Khachatryan R. H., Injikian M. H.</i> — Interaction of Triethylphosphine with β,γ -Unsaturated Ammonium Salts	457
<i>Rafaellian D. G., Avakian S. S., Melikian T. R., Tahmazian K. Ts.</i> — Synthesis and Investigation of Inhibitory Properties of Quaternary Ammonium Salts Containing β,γ -Unsaturated Groups	459

Letters to the Editor

<i>Hovakimian M. Zh., Barseghian S. K., Gasparian G. Ts., Injikian M. H.</i> — A New Way of β -Phosphoglycolic Formulation	463
--	-----