

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

Կ Ի Խ Գ Դ Ը Կ Ը Կ Ո Լ Ս Գ Դ Ը

Կ. Զ. Գրիգորյան, Մ. Զ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Է. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանույան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Իսահանյան (պատ. բարձրագույն)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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



Աճորդանական Բիւրիս

Ստեփանյան Յ. Ռ., Զուլումյան Ն. Հ., Լանքայան Է. Ք., Լովհաննիսյան Հ. Ռ., Օվշիյան Վ. Ն. — *Երկաթի և ալկալիական ու սիլիկատա-ալկալիական լուծույթների փոխազդեցութեամբ առաջացած նյութերի ին սպեկտրոսկոպիկ և թերմոգրաֆիկ հետազոտութիւնը* 255

Ֆրիգարյան Գ. Հ., Կարախանյան Ա. Ս., Արտյոմովա Օ. Ե. — $K_2SiO_3-K_2SiO_4(KCl)-H_2O$ համակարգերու լուծելիութեան ուսումնասիրութիւնը 23°-ուսմ 259

Օրդանական Բիւրիս

Կարապետյան Զ. Ք., Ավետիսյան Ա. Ա. — *2-Բրոմմեթիլ-7,7-սպիրոզէլակտոնի որոշ նոր ստանցյալների սինթեզ* 263

Հախնազարյան Ա. Հ., Արզումանյան Մ. Հ. — *Մակրոցիկլիկ էսթերներ, I, 13, 17-Դիակլիկ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14-ցիկլոսիտազիցին-11,18-դիօններ և 12, 17-դիակլիկ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14-ցիկլոսիտազիցին-11,18-դիօնների սինթեզը* 163

Ասատրյան Է. Մ., Սահակյան Ն. Լ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — *Ըլիկաթոնոզոնոր հովելույթների ազդեցութիւնը 1,4-դիբրո-2-բուտենը 3,4-դիբրո-1-բուտենի կառավարիչ իզոմերման սեպիցիտի վրա* 273

Ասատրյան Է. Մ., Սահակյան Ն. Լ., Պարոնցիյան Ե. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — *Պոլիէթիլէնգլիկոլի և մակրոցիկլիկ պոլիէթիլէնների հովելույթների ազդեցութիւնը 1,4-դիբրո-2-բուտենը 3,4-դիբրո-1-բուտենի կառավարիչ իզոմերման սեպիցիտի վրա* 378

Ջալիկյան Մ. Գ., Դանազուլյան Գ. Հ., Բալասանյան Ն. Գ., Քալայան Է. Ռ., Տերեմտե Պ. Բ. — *Որոշ 2,3-տեղափոխած 4-բուտանոլիդ-4-կարբոնաթթուների պլուպիլիլային և 2-բուտանիլային էսթերների սինթեզը և ֆիզիկոքիմիական հետազոտութիւնները* 283

Դովլարյան Վ. Վ., Պիլազյան Վ. Ա., Հակոբյան Ա. Գ., Էլիազյան Կ. Ա. — *N-սիմ-Տրեպտիլուլֆամիդների նոր ստանցյալներ* 284

Դովլարյան Վ. Վ., Էլիազյան Կ. Ա., Ղազարյան Է. Ա. — *Սինթեզներ օքսալիդիների առաջադիմած ստանցյալների հիմքի վրա* 302

Հայրապետյան Ս. Մ., Համբարձումյան Ա. Տ., Դանիկյան Վ. Հ., Հակոբյան Լ. Ա., Մազոյան Ս. Գ. — *Պոլիբրոուպրենի պոլիմերիզացիոն լցնումը կազմով* 296

Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ., Տսոյան Գ. Ի. — *Պոլիբրոուպրենի էպօքսիդի փոխազդեցութիւնը օ-ֆենիլէնդիամինի հետ* 301

Կտրեց հազարգումներ

Նաչատրյան Լ. Ա., Միրզոյան Գ. Վ., Ղազարյան Ռ. Ա., Մալխասյան Ա. Ռ., Մարտիրոսյան Ն. Գ. — *Դիբրոկարբենի ցիկլոմիացումը 1-բրո-1,3-բուտադիենին միջֆազային կատալիզի պայմաններում* 305

Պողոսյան Ա. Ս., Թորգոմյան Ա. Մ., Իճնիկյան Մ. Հ. — *Չհազեցած թիոֆոսֆատների և նրանց վրա հիմնված բետաինների սինթեզը* 308

Մարգարյան Ռ. Է., Հայրապետյան Գ. Կ., Նարայան Ա. Ս. — *1-Բենզիլ-2,3-դիմեթիլ-4-պիպերիդոնը և նրա որոշ փոխարկումները* 311

Նամակներ Խմբագրւումը

Հովհաննիսյան Ա. Ա., Բոյաջյան Վ. Գ., Ղուկասյան Ա. Վ. — *Հիդրոֆոր մոնոմերների էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ լատեքսային մասնիկների զոլայացման մեխանիզմի մասին* 314

Неорганическая химия

- Степанян Ц. Р., Зулумян Н. О., Анакян Э. Х., Оганесян А. Р., Овчян В. Н.* — ИК спектроскопическое и термографическое исследования продуктов взаимодействия железа с щелочными и силикатно-щелочными растворами 255
- Григорян Г. О., Караханян А. С., Артемова О. Е.* — Исследование растворимости в системах $K_2SiO_3-K_3SC_4(KCl)-H_2O$ при $25^\circ C$ 259

Органическая химия

- Карапетян Э. Т., Аветисян А. А.* — Синтез некоторых новых производных α -бромметил- γ,γ -спиродиаляктона 263
- Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г.* — Макроциклические сложные эфиры. 1. Синтез 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-дионов и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадекин-11,18-дионов 268
- Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Влияние электронодонорных добавок на каталитическую изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен 273
- Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Пароникян Е. Г., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Влияние добавок макроциклических полиэфиров и полиэтиленгликоля на каталитическую изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен 278
- Залиян М. Г., Данагулян Г. Г., Баласанян Н. Г., Камалян Э. Р., Терентьев П. Б.* — Синтез и масс-спектральное изучение 2-пропиниловых и 2-бутицилоловых эфиров некоторых 2,3-замещенных-4-бутанолид-4-карбоновых кислот 282
- Довлатян В. В., Пивзаян В. А., Акопян А. Г., Элиазян К. А.* — Новые производные *N*-сим.м-триазиниларилсульфамидов 288
- Довлатян В. В., Элиазян К. А., Казарян Э. А.* — Синтезы на основе замещенных производных оксазолидина 292
- Айрапетян С. М., Амбарцумян А. Ф., Даниелян В. А., Акопян Л. А., Маджоян С. Г.* — Полимеризационное наполнение полихлоропрена мелом 296
- Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Есяян Г. Е.* — Взаимодействие эпоксида полихлоропрена с *o*-фенилсндиаминном 301

Краткие сообщения

- Хачатрян Л. А., Мирзоян Г. В., Казарян Р. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Н. Г.* — Циклоприсоединение дихлоркарбена к 1-хлор-1,3-бутадиеву в условиях межфазного катализа 305
- Погосян А. С., Торгомян А. М., Инджикян М. Г.* — Синтез непердельных тиофосфатов и бетаинов на их основе 308
- Маркарян Р. Э., Айрапетян Г. К., Норабян А. С.* — 1-Бензил-2,2-диметил-4-пиперидон и его некоторые превращения 311

Письма в редакцию

- Оганесян А. А., Бояджян В. Г., Гукасян А. В.* — К механизму образования латексных частиц при эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров 314

CONTENTS

Inorganic Chemistry

<i>Stepanian Ts. R., Zulumian N. O., Anakchian E. Kh., Hovhannissian A. P., Ovchian V. N.</i> —IR Spectral and Thermographic Investigations of the Products of Iron Interaction with Alkaline and Silicate-Alkaline Solutions	255
<i>Grigorian G. O., Karakhanian A. S., Artyomova O. E.</i> —A Study of Solubility in K_2SiO_3 — K_2SO_4 (KCl)— H_2O Systems at 25°C	259

Organic Chemistry

<i>Karapetian Z. T., Avetissian A. A.</i> —Synthesis of Some New α -Bromo-methyl- γ,γ -Spirodilactone Derivatives	263
<i>Hakhnazarian A. A., Arzumaniyan M. G.</i> —Macrocyclic Esters. I. Synthesis of 12,17-Dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-cyclooctadecene-11,18-diones and 12,17-Dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa 14-cyclooctadecyne-11,18-diones	268
<i>Assatrian E. M., Sahakian N. L., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.</i> —The Influence of Electron-Donating Additives on the Catalytic Isomerisation of 1,4-Dichloro-2-butene to 3,4-Dichloro-1-butene	273
<i>Assatrian E. M., Sahakian N. L., Paronikyan E. G., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.</i> —The Influence of Additives of Macrocyclic Polyethers and Polyethylenglycol on the Catalytic Isomerization of 1,4-Dichloro-2-butene to 3,4-Dichloro-1-butene	278
<i>Zalnian M. G., Danagulian G. H., Balassanian N. G., Kalashian E. R., Terentjev P. B.</i> —Synthesis and Physico-Chemical Studies on Propynilic and 2-butylnilic Esters of Some 2,3-Substituted-4-butanolid-4-carboxylic Acids	282
<i>Dovlatian V. V., Ptvozian V. A., Hakopian A. G., Eliazian K. A.</i> —The New Derivatives of N-Simm-Triazinyl Sulfamides	288
<i>Dovlatian V. V., Eliazian K. A., Kazarian E. A.</i> —Synthesis on the Basis of Substituted Derivatives of Oxazolidine	292
<i>Hayrapetian S. M., Hambartsumian A. F., Daniellan V. H., Hakopian L. A., Matsoyan S. G.</i> —The Impregnation of Polychloroprene with Chalk	296
<i>Durgarian A. H., Arakelian R. H., Yessayan G. E.</i> —An Interaction of Polychloroprene Epoxide with <i>o</i> -Phenylenediamine	301

Short Communications

<i>Khachatryan L. A., Mirzoyan G. V., Kazarian R. A., Malkhasian A. Ts., Martirosian N. G.</i> —Cycloaddition of Dichlorocarbene to 1-Chloro-1,3-butadiene under the Conditions of Interface Catalysts	305
<i>Poghossian A. S., Torgomian A. M., Injikyan M. G.</i> —Synthesis of Unsaturated Thiophosphates and Betaines on Their Basis	308
<i>Markarian R. E., Hayrapetian G. K., Noravian A. S.</i> —1-Benzyl-2,2-dimethyl-4-piperidone and Some Its Transformations	311

Letters of the Editor

<i>Oghanesian A. A., Boyajian V. G., Ghukasian A. V.</i> —On Mechanism of Latex Particles Formation in Emulsion Polymerization of Hydrophobic Monomers	314
--	-----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+543.226 : 553.678

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЖЕЛЕЗА С ЩЕЛОЧНЫМИ И СИЛИКАТНО-
ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

Ц. Р. СТЕПАНЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, Э. Х. АНАКЧЯН,
А. Р. ОГАНЕСЯН и В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XII 1986

Изучены продукты взаимодействия α -Fe с концентрированными растворами KOH, содержащими различные количества SiO₂. Установлено, что в общем случае они представляют собой преимущественно аморфные окислы и гидросиликаты Fe сложного состава и структуры.

Рис. 2, библ. ссылок 13.

На поверхности компактного железа, контактирующего с щелочным (ЩР) и силикатным щелочным раствором (СЩР), при невысоких температурах образуются соединения, которые существенно затрудняют дальнейшее окисление металла и вызывают тем самым его пассивацию [1, 2].

Сведения о характере защитных пленок, образованных на Fe в чисто ЩР и особенно в СЩР, противоречивы и недостаточны [3—5].

В данной работе предпринято изучение продуктов взаимодействия (продуктов коррозии) Fe с ЩР и СЩР ИК спектроскопическим и термографическим методами.

Указанные продукты были получены в результате испытания навесок порошка α -Fe ПЖ-1 в щелочной среде в фторопластовых стаканах в течение 21 суток. Испытания были проведены в циклическом режиме: ежедневно в течение 7 ч при 80°, остальное время—в интервале температур 22—80°.

Величина частиц порошка Fe составляла 0,056—0,063 мкм. В качестве реакционной среды были использованы растворы 5,36 н KOH с различным силикатным модулем SiO₂/K₂O : 0; 0,04; 0,12; 0,26; 0,40; 1,20.

ИК спектры поглощения снимали на спектрофотометрах марки UR-20 и «Specord 75-IR» в области 1800—400 см⁻¹ с использованием предварительно приготовленных прессовок продуктов коррозии в KBr (диаметр образца 20 мм, общий вес 700 мг, содержание исследуемого продукта 6 мг), а также суспензий в вазелиновом масле.

Термограммы снимали на дериватографе марки ОД-103 с использованием керамических тиглей и навесок продуктов 1700 мг. В качестве эталона применяли α -Al₂O₃. Скорость нагрева 10°/мин, атмосфера воздушная. Чувствительность ДТА 1/10.

Результаты анализов и их интерпретация. Исходя из общих представлений следует ожидать, что взаимодействие Fe с ЩР приведет к образованию окислов и гидратов окислов Fe. Однако отсутствие в ИК спектре полос поглощения, характерных для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ (рис. 1, а), и экзотермических эффектов при 310° для магнетита Fe_3O_4 и при 550° для магемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также характерных эффектов для гетита и лепидокрокита на кривой ДТА (рис. 2, а), дает основание предполагать, что при окислении Fe образуются главным образом аморфные гидратированные окислы и гидроокиси [6—8]. Это предположение подтверждается положим эффектом удаления воды в интервале $40\text{—}130^\circ$ и экзотермическими эффектами приблизительно при 580 и 800° , обусловленными преобразованием продукта и формированием решетки гематита [7]. Указанные эффекты на кривой ДТА накладываются на общий фон экзотермического эффекта окисления, имеющегося в пробах продуктов коррозии непрореагировавшего Fe.

ИК спектр того же образца имеет одну широкую полосу поглощения при $1120\text{—}875\text{ см}^{-1}$, которая на основании вышеизложенного может быть приписана колебанию гидратированного продукта окисления Fe, а именно, деформационным колебаниям структурных гидроксильных групп. Кроме того, наблюдаются малозаметные низкочастотные полосы при $615\text{—}565$ и $495\text{—}450\text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к колебаниям сетки железо-кислородных октаэдров [9].

На основании приведенных данных можно утверждать, что в ЩР при окислении Fe образуются как Fe—ОН поверхностные группы, так и группы Fe—O(Fe), в которых Fe находится в октаэдрической координации. Группы Fe—O составляют промежуточное и связующее звено между неокисленным (глубинным) Fe и поверхностным слоями Fe—ОН.

При анализе продуктов коррозии, полученных в ЩР с использованием в качестве исходного более мелкого порошка Fe с размером частиц $<0,05\text{ мкм}$, было обнаружено следующее. Со временем, при старении на воздухе в течение более 2 лет гидратированные продукты взаимодействия $\alpha\text{-Fe}$ с ЩР кристаллизуются. Они превращаются в гидрогетит $\alpha\text{-FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, который однозначно фиксируется на ДТА характерными эндотермическими эффектами при 120° и 320° (рис. 2, е), а также максимумами поглощения при $898, 800\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре, и в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который является термоинертным, но в ИК спектре имеет довольно интенсивное поглощение вблизи 550 см^{-1} (рис. 1, е). Кроме того, в пробе не обнаружено чистое Fe, о чем свидетельствует отсутствие экзотермического эффекта окисления Fe (рис. 2, е) и увеличения массы образца при термоанализе.

Вероятно, свободные от подложки аморфные продукты окисления Fe легче подвергаются кристаллизации, нежели прочно сцепленные с поверхностью железной основы.

Кривые термического анализа продуктов окисления Fe в СЩР с различным силикатным модулем также свидетельствуют об образовании преимущественно аморфных гидратированных форм оксида Fe

(рис. 2, б, в, г, д). Это согласуется с данными, полученными ранее рентгенометрическим методом [10].

В ИК спектрах этих образцов наблюдаются более или менее интенсивные полосы с максимумами поглощения при 1170, 1095, 1060, 885, 805, 785, 585, 520, 470 и 435 см^{-1} (рис. 1, б, в, г, д). Несомненно, частоты 1170, 1095, 1060, 805, 785 и 470 см^{-1} можно связать с валентными и деформационными колебаниями связей Si—O и Si—O(Si), из которых 1060, 885, 785 и 470 см^{-1} с достаточной уверенностью можно приписать колебаниям тех группировок Si—O и Si—O(Si), которые через концевые или мостиковые кислородные атомы прочно связаны с ионами Fe^{3+} . Необходимо обратить внимание на частоту 435 см^{-1} , которая нередко проявляется в ИК спектрах силикатных минералов, содержащих Fe в значительных количествах. Она связывается с колебаниями Fe—O(Si), где Fe находится в октаэдрической координации [11].

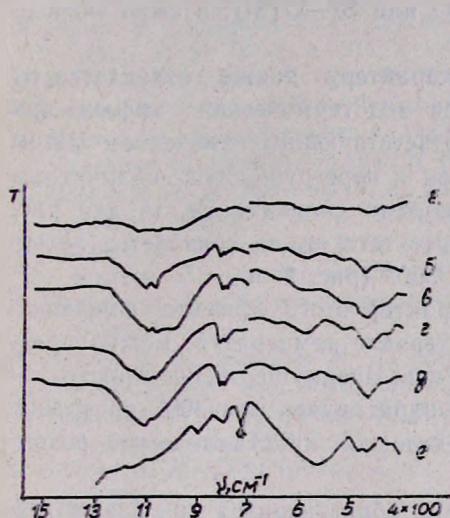


Рис. 1. ИК спектры поглощения образцов продуктов коррозии, полученных в: а—ЩР; б—СЩР, модуль 0,04; в—СЩР, модуль 0,12; г—СЩР, модуль 0,4; д—СЩР, модуль 1,2; е—ЩР после старения (*—полоса вазелина).

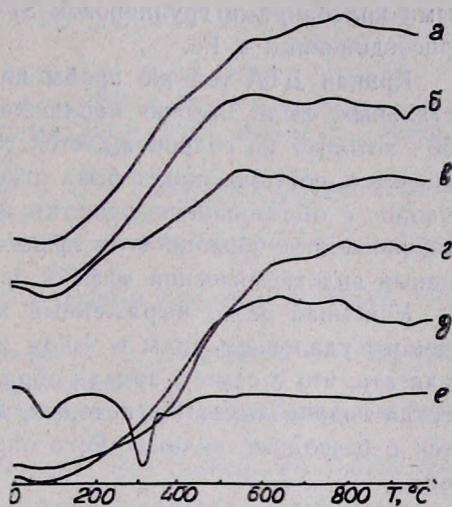


Рис. 2. Кривые ДТА образцов продуктов коррозии (обозначения те же, что и на рис. 1).

Учитывая наличие в СЩР силикатных олиго- и полимерных анионов [12, 13], полосы с частотами 1170, 1095, 805 и 470 см^{-1} можно отнести также к колебаниям таких связей Si—O(Si), которые значительно удалены от атомов Fe и тем самым почти не испытывают на себе влияния Fe^{3+} , т. е. в некотором приближении проявляют себя как связи Si—O(Si) аморфного SiO_2 [6].

Постепенное повышение в ИК спектрах интенсивностей полос с частотами 1170 и 1095 см^{-1} с ростом силикатного модуля (это особенно заметно для модулей 0,26 и 0,40) указывает на правомерность такого предположения.

Частоты 585 и 520 см^{-1} , как и в случае продукта, полученного в чисто ЦР, можно отнести к колебаниям сетки железо-кислородных октаэдров, в которых связи Fe—O соседствуют с Fe.

Исходя из изложенного механизм окисления Fe в СЩР и структуру пассивирующего слоя можно представить следующим образом. Непосредственно к поверхности Fe прилегает железо-кислородный слой, который затем приобретает снаружи гидроксильный покров. Далее происходит связывание силикатных анионов раствора с поверхностью гидроксильной матрицы Fe.



В ИК спектре продукта, полученного в СЩР с модулем 0,12, в отличие от других образцов, проявляются интенсивная полоса с частотой 975 см^{-1} и малозаметное плечо с частотой 485 см^{-1} (рис. 1, в). Эти полосы, без сомнения, также обусловлены валентными и деформационными колебаниями группировок Si—O или Si—O(Si), в свою очередь присоединенных к Fe.

Кривая ДТА той же пробы по характеру также отличается от остальных. Если обычно наблюдается эндотермический эффект при 950°, который не сопровождается соответствующим изменением массы образца и поэтому может быть отнесен к перегруппировке силикатных анионов с образованием решетки какого-то силиката Fe, то для рассматриваемого образца этот эффект отсутствует, но появляется интенсивный эндотермический эффект при 300° (рис. 2, в).

Учитывая резко выраженный характер этого эффекта, сопровождаемого удалением воды в узком интервале температур, можно предполагать, что с самого начала образуется преимущественно кристаллический гидросиликат Fe, который, дегидратируясь при 300°, превращается в безводный силикат Fe с определенной кристаллической решеткой.

Объяснение особенности продуктов, образующихся при взаимодействии α -Fe и СЩР с модулем 0,12, по-видимому, следует искать в характере присутствующих в растворе силикатных ионов и их количественном соотношении.

ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՈՒ ՍԻԼԻԿԱՏԱ-ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ԵՎ ԹԵՐՄՈԳՐԱՖԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Ռ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ե. Հ. ԶՈՒՂՈՒՄՅԱՆ, Է. Ք. ՀԱՆԱՔՅԱՆ
Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Ն. ՕՎԶԻՅԱՆ

Առումնասիրված են α -Fe-ի և տարբեր քանակություներով SiO_2 պարունակող KOH-ի լուծույթների փոխազդեցությունից ստացված նյութերը: Պարզված է, որ ընդհանուր առմամբ այդ նյութերն իրենցից ներկայացնում են հիմնականում Fe-ի բարդ բաղադրության ու կառուցվածք ունեցող ամորֆ հիդրատացված օքսիդներ և հիդրոսիլիկատներ:

IR SPECTRAL AND THERMOGRAPHIC INVESTIGATIONS OF THE PRODUCTS OF IRON INTERACTION WITH ALKALINE AND SILICATE-ALKALINE SOLUTIONS

Ts. R. STEPANIAN, N. O. ZULUMIAN, E. Kh. ANAKCHIAN,
A. P. HOVHANNISSIAN and V. N. OVCHIAN

The products of α -Fe interaction with concentrated solutions of KOH containing various amounts of SiO_2 have been investigated.

It has been established that generally they are amorphous oxides and hydrosilicates with complex composition and structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овчян В. П., Восканян С. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 380.
2. Овчян В. Н., Восканян С. С., Данильянц Э. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
3. Беляев В. П., Парпуц И. В., Артемьев В. И., Сухотин А. М. — Защита металлов, 1984, т. 20, № 6, с. 914.
4. Tsuji T., Naruyama S. — Corros. Sci., 1976, v. 16, № 9, p. 623.
5. Loechel B., Strehblow H. — Electrochim. Acta, 1983, v. 28, № 4, p. 565.
6. Moenke H. — Mineralspektren I. Akad-Verlag, Berlin, 1962; Moenke H. — Mineralspektren II. Akad-Verlag, Berlin, 1936.
7. Пашкевич Л. А., Броневоу В. А., Краус И. П. — Термография продуктов глиноземного производства. М., Металлургия, 1983, с. 125.
8. Горшков В. С., Тимашев В. В. — Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1963, с. 285.
9. Лазарев А. И. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, с. 347.
10. Овчян В. Н., Барсегян М. Д., Егишарян А. Г., Степанян Ц. Р. — Изв. АН АрмССР. серия техн. наук, 1976, т. 29, № 6, с. 58.
11. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. — Адсорбция на глинистых минералах. Киев, Наукова думка, 1975, с. 41.
12. Sharma S. K., Dent Glasser L. S., Masson C. R. — J. Chem. Soc. Dalton, 1973 p. 1321.
13. Dent Glasser L. S., Luchowski E. E., Cameron G. G. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1977, v. 27, p. 39.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 259—262 (1988 г.)

УДК 541.11/1

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ K_2SiO_3 — K_2SO_4 (KCl)— H_2O ПРИ 25°C

Г. О. ГРИГОРЯН, А. С. КАРАХАНИЯН и О. Е. АРТЕМОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1986

Изотермическим методом при 25° исследована растворимость в системах K_2SiO_3 — K_2SO_4 (KCl)— H_2O . Системы эвтонического типа. Определены области кристаллизации K_2SO_4 , KCl, $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Показано, что на процесс кристаллизации силиката кальция оказывают влияние анионы калийных солей.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

При получении силикатов щелочных металлов гидротермальным методом в качестве активатора используют сульфаты щелочных металлов [1, 2]. Данные по растворимости K_2SO_4 , KCl в водных растворах силиката калия в литературе отсутствуют, однако для объяснения механизма гидротермального синтеза эти данные представляют определенный интерес.

Нами исследована растворимость в системах $K_2SiO_3-K_2SO_4-(KCl)-H_2O$ при 25° . Для экспериментальной работы использовали хлорид и сульфат калия марки «ч. д. а.» и K_2SiO_3 , синтезированный из едкого кали и кремневой кислоты.

Исследование проводили методом изотермической растворимости в воздушном термостате во фторопластовых «бомбах», закрепленных на вращающемся барабане. Температуру в воздушном термостате поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Насыщенные растворы выдерживали в большом их избытке с твердой фазой. Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля состава жидкой фазы. Равновесие в системе устанавливалось при непрерывном перемешивании смесей в течение 15 суток.

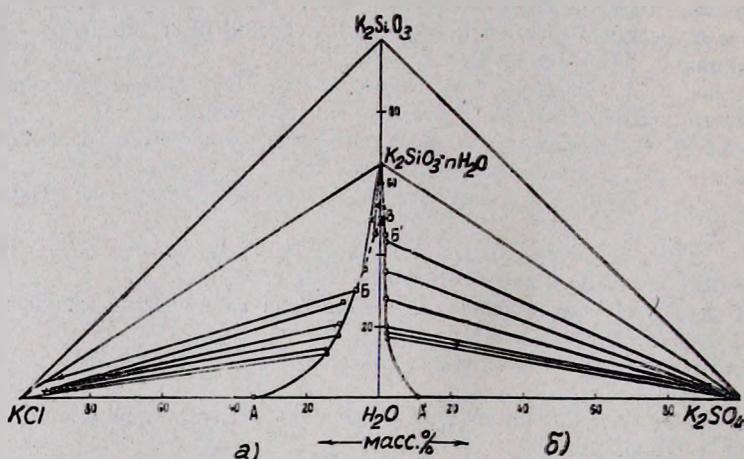


Рис. Изотермы растворимости систем при 25° а) $K_2SiO_3-KCl-H_2O$.
б) $K_2SiO_3-K_2SO_4-H_2O$.

В отобранных пробах жидких и твердых фаз определяли содержание хлор-иона — аргентометрическим титрованием, SiO_2 и SO_4^{2-} — весовым методом [3].

Результаты исследования систем $K_2SiO_3-K_2SO_4(KCl)-H_2O$ при 25° приведены в табл. 1, 2 и графически представлены на рисунке. Изотермы растворимости изученных систем состоят из ветвей кристаллизации KCl , K_2SO_4 и $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$, содержат три основные области кристаллизации (рис.):

$A-B-KCl$ и $A'-B'-K_2SO_4$ — области кристаллизации KCl и K_2SO_4 , соответственно;

$B-B-K_2SiO_3 \cdot nH_2O$ и $B'-B-K_2SiO_3 \cdot nH_2O$ — предполагаемые области выделения $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$ в твердую фазу;

$A-B-B-B'-A'-H_2O$ — область ненасыщенных растворов.

Вследствие затруднения выделения в твердую фазу K_2SiO_3 нам не удалось определить его область кристаллизации. Для построения этой области исходные растворы с донной фазой K_2SiO_3 центрифугировали ($\sim 500 \div 700$ об/мин), в результате чего образовывались два слоя, отвечающие фильтрату и «остатку», которые затем анализировали. Поэтому область выделения $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$ ограничена на рисунке пунктиром. Аналогичная методика была применена в работах [4, 5].

Трудность выделения силиката калия из растворов в виде твердой фазы можно объяснить тем, что он при этих условиях находится в виде жидкости с большой вязкостью. Кроме того, следует отметить сильную гигроскопичность безводного силиката калия, который расплывается при соприкосновении с воздухом [6].

Таблица 1
Растворимость в системе $K_2SiO_3 - K_2SO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

Состав жидкой фазы, масс. %		Состав „остатка“, масс. %		Твердая фаза
K_2SO_4	K_2SiO_3	K_2SO_4	K_2SiO_3	
10,11	—	—	—	K_2SO_4
1,63	16,80	89,40	4,20	то же
1,46	17,50	90,60	3,60	.
1,41	19,90	89,40	3,30	.
1,38	27,40	83,70	5,00	.
1,03	34,90	86,50	4,97	.
1,48	43,80	91,40	5,10	.
0,25	45,30	0,15	52,80	$K_2SiO_3 \cdot nH_2O$

Таблица 2
Растворимость в системе $K_2SiO_3 - KCl - H_2O$ при $25^\circ C$

Состав жидкой фазы, масс. %		Состав „остатка“, масс. %		Твердая фаза
KCl	K_2SiO_3	KCl	K_2SiO_3	
35,20	—	—	—	KCl
14,70	12,10	86,90	2,83	то же
14,70	13,42	88,40	2,85	.
11,80	20,20	89,00	2,60	.
11,80	17,10	93,00	2,40	.
10,56	27,00	76,40	5,30	.
7,45	29,80	88,80	6,00	.
4,21	35,50	2,87	49,75	$K_2SiO_3 \cdot nH_2O$
1,87	45,40	1,68	53,70	то же

Добавление к насыщенному раствору сульфата калия K_2SiO_3 приводит к понижению растворимости K_2SO_4 (от 10,11 до 0,25 масс.%), в случае с KCl растворимость его уменьшается более значительно (от 35,2 до 1,87 масс.%), что связано, по-видимому, с влиянием анионсз. В системе $K_2SiO_3-K_2SO_4-H_2O$ силикат калия имеет меньшую ветвь кристаллизации, чем в системе $K_2SiO_3-KCl-H_2O$, на что также оказывают влияние анионы калийных солей.

$K_2SiO_3-K_2SO_4(KCl)-H_2O$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻՐՈՒՄ ԼՈՒՍԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 25°-ՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆԻԱՆ Լ. Օ. Ե. ԱՐՏՅՈՄՈՎԱ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով 25°-ում ուսումնասիրված են $K_2SiO_3-K_2SO_4(KCl)-H_2O$ համակարգերը: Հաստատված է, որ այս երկու համակարգերը էվտոնիկ տիպի են, որտեղ որոշված են K_2SO_4 , KCl , $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$ բյուրեղացման մարզերը: Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ կալցիումի սիլիկատի բյուրեղացման պրոցեսի վրա ազդեցություն են գործում կալիումական աղերի անիոնների կառուցվածքային առանձնահատկությունները:

A STUDY OF SOLUBILITY IN $K_2SiO_3-K_2SO_4(KCl)-H_2O$ SYSTEMS AT 25°C

G. O. GRIGORIAN, A. S. KARAKHANIAN and O. E. ARTYOMOVA

A solubility in $K_2SiO_3-K_2SO_4(KCl)-H_2O$ system by isothermic method at 25°C has been studied. It has been found that the systems are of eutonic type, and the crystallization areas of K_2SO_4 , KCl , $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$ have been determined. It has been shown that the structural peculiarities of the anions of potassium salts act on the process of crystallization of potassium silicate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Менин В. Я. — Сб. Проблемы экологии в производстве фосфора и фосфорсодержащих продуктов. Л., ЛенНИИГипрохим, 1981, с. 68.
2. Пат. 2157942 (1972), Франция/Orlando L., Bertorelli, Robert K. Meys, Lloyd E. Williams, Howard F. Zimmerman.
3. Аринцшгина Г. В. — Руководство по химическому анализу почв. М., Госуниверситет, 1961, с. 170, 293.
4. Бабаян Г. Г., Саямян Э. А., Гюнашян Э. Б., Восканян С. С. — Арм. хим. ж., 1963, т. 16, № 3, с. 221.
5. Блудин В. П. — ЖНХ, 1957, т. 2, с. 1151.
6. Манвелян М. Г., Бабаян Г. Г., Саямян Э. А., Восканян С. С. — Арм. хим. ж., 1959, т. 12, № 2, с. 95.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.474.3

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
 α -БРОММЕТИЛ- γ,γ -СПИРОДИЛАКТОНА

З. Т. КАРАПЕТЯН и А. А. АВETИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1986

Осуществлен синтез потенциальных биологически активных соединений взаимодействием α -бромметил- γ,γ -спиродилактона с лекарственными препаратами и некоторыми гетероциклами.

Библ. ссылок 10.

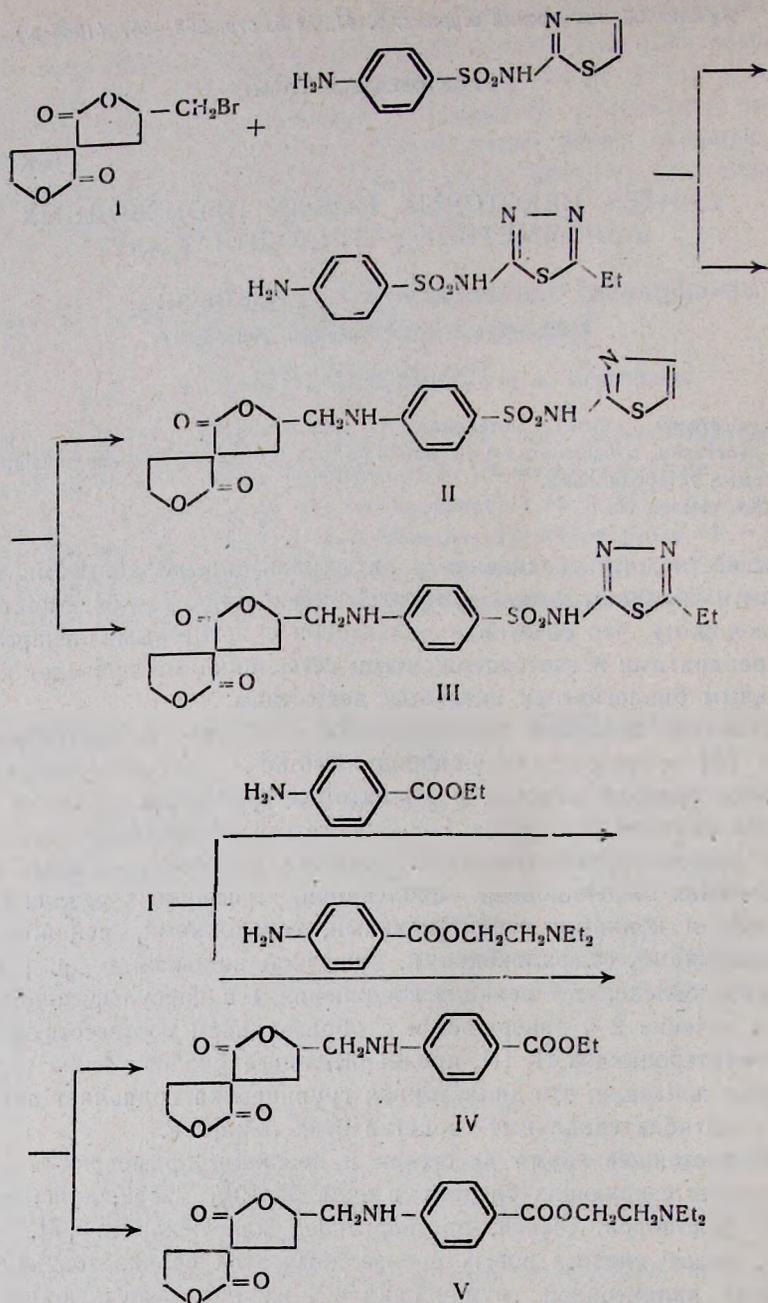
Известно, что соединения с двумя лактонными кольцами малоизвестны и обладают физиологической активностью [1—5]. Можно было предположить, что сочетание дилактонов с некоторыми лекарственными препаратами и азотсодержащими гетероциклами приведет к потенциальным биологически активным веществам.

Наличие активной бромметильной группы в синтезированном ранее [6] α -бромметил- γ,γ -спиродилактоне I дает возможность осуществить гладкий переход к дилактон-гетероциклам. С этой целью изучена реакция дилактона I с известными сульфамидными препаратами, широко применяемыми в качестве антибактериальных средств для лечения инфекционных заболеваний, вызываемых различными бактериями и кокками: стрептококками, гонококками, менингококками, пневмококками, стафилококками, кишечной палочкой и др. [7].

Установлено, что реакция соединения I с норсульфазолом, этазолом в течение 2 ч завершается с образованием соответствующих дилактон-гетероциклов II, III, предварительные биологические испытания которых показали, что дилактонная группировка подавляет антикокковые и антибактериальные свойства этих лекарств.

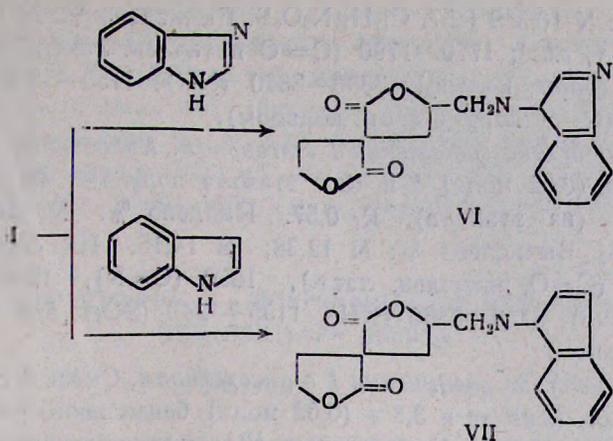
В настоящее время анестезин и новокаин применяют в качестве местноанестезирующих средств в виде 5—10% мазей, присыпок, масляных растворов, свечей, растворителей для лекарств [7].

С целью синтеза новых производных этих препаратов и изучения влияния дилактонной группировки на их биологическую активность нами осуществлено взаимодействие соединения I с анестезином и новокаином. Установлено, что в результате этих реакций получают этиловый эфир N-(γ,γ -спиродилактонил- α -метил)-*n*-аминобензойной кислоты (IV) и гидрохлорид β -диэтиламиноэтилового эфира N-(γ,γ -дилактонил- α -метил)-*n*-аминобензойной кислоты (V), соответственно.

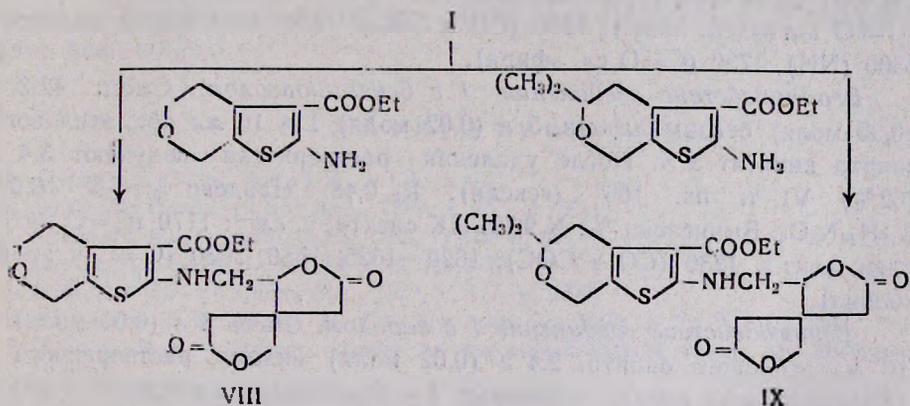


Имеются сообщения, что производные бензимидазола проявляют антибактериальную активность, а лекарственные препараты на их основе успешно применяются при лечении сердечно-сосудистых заболеваний [8, 9].

В этом аспекте изучена реакция соединения I с бензимидазолом и индолом. Установлено, что в результате с хорошими выходами образуются N-(γ,γ -спиродилактонил- α -метил)бензимидазол (VI) и N-(γ,γ -спиродилактонил- α -метил)индол (VII).



Представляло интерес изучение взаимодействия бромдиактона I с описанными в литературе аминами, обладающими сосудорасширяющим действием [10]. Полученные в результате α -(3-карбэтоксигидропирано-2)аминометил- γ,γ -спиродилактон (VIII) и α -(3-карбэтоксигидропирано-2)аминометил- γ,γ -спиродилактон (IX) представляют собой хорошо растворимые в воде, спирте, ацетоне кристаллы с четкой температурой плавления.



Строение всех полученных соединений установлено на основании спектральных данных, чистота контролировалась тонкослойной хроматографией.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений в чистом виде в тонком слое записаны на спектрометре UR-10.

Взаимодействие α -бромметил- γ,γ -спиродилактона (I) с норсульфазолом. К 6 г (0,02 моля) соединения I, растворенного в 15 мл этилового спирта, по каплям добавляют 15 г спиртового раствора норсульфазола. Смесь кипятят 2 ч, отгоняют растворитель, остаток промывают эфиром. Получают 3,6 г (74%) II, т. пл. 150° (из этанола), R_f 0,64.

Найдено %: N 10,3 S 8,57. $C_{17}H_{17}N_3O_6S$. Вычислено %: N 10,79; S 8,18. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770—1790 (C=O пятичлен. лакт.), 1650 (C=N), 1600, 3090 (аром. кольцо), 3330—3360 (NH), 1150—1230, 1310—1380 (SO_2), 575 (C—S, сопр. с аром. кольцом).

Взаимодействие соединения I с этазолом. Аналогично вышеописанному из 6 г (0,02 моля) I и 15 г этазола получают 4,2 г (80%) III, т. пл. 158° (из этазола), R_f 0,57. Найдено %: N 13,00; S 13,76. $C_{16}H_{20}N_4O_6S_2$. Вычислено %: N 12,38; S 14,15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1771—1780 (C=O пятичлен. лакт.), 1650 (C=N), 1580—1600, 3095 (аром. кольцо), 3330—3360 (NH), 1155—1240 (SO_2), 570, (C—S, сопр. с аром. кольцом).

Взаимодействие соединения I с анестезином. Смесь 3 г (0,01 моля) I в 10 мл абс. бензола и 3,3 г (0,02 моля) бензольного раствора анестезина кипятят 2—3 ч. Растворитель отгоняют, получают 1,9 г (71%) IV, т. пл. 204° (гексан), R_f 0,45. Найдено %: N 4,62. $C_{17}H_{19}NO_6$. Вычислено %: N 4,20. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O пятичлен. лакт.), 1230 (CO в СОС), 3300 (NH), 1580, 3030 (аром. кольцо), 1730 (C=O сл. эфира).

Взаимодействие соединения I с новокаином. Смесь 3 г (0,01 моля) I в 10 мл ацетона и 6,27 г (0,02 моля) новокаина, растворенного в ацетоне, нагревают 3 ч. Растворитель отгоняют, получают 2 г (70%) V, т. пл. 280° (гексан), R_f 0,37. Найдено %: N 6,78. $C_{21}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: N 6,93, т. пл. гидрохлорида 305°. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1765 (C=O пятичлен. лакт.), 1230 (CO в СОС), 1600, 3095 (аром. кольцо), 3300 (NH), 1730 (C=O сл. эфира).

Взаимодействие соединения I с бензимидазолом. Смесь 42,3 г (0,35 моля) бензимидазола, 5 г (0,02 моля) I и 10 мл абс. этилового спирта кипятят 5 ч. После удаления растворителя получают 3,4 г (62%) VI, т. пл. 106° (гексан), R_f 0,48. Найдено %: N 10,09. $C_{15}H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: N 9,79. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O пятичлен. лакт.), 1230 (CO в СОС), 1620—1625, 1580, 3030 (C=C и аром. кольцо).

Взаимодействие соединения I с индолом. Смесь 3 г (0,01 моля) I, 10 мл этилового спирта, 2,4 г (0,02 моля) индола, растворенного в 10 мл этилового спирта, нагревают 3 ч. Растворитель отгоняют и получают 1,8 г (64%) VII, т. пл. 94° (из смеси гексан-бензол), R_f 0,51. Найдено %: N 5,2. $C_{16}H_{15}NO_4$. Вычислено %: N 4,91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O пятичлен. лакт.), 1230 (CO в СОС), 1625, 1580, 3100—3000 (C=C и бензольн. кольцо).

Взаимодействие соединения I с 2-амино-3-карбэтокси-4,5,6,7-тетрагидропиранотиофеном. Смесь 3 г (0,01 моля) I в 10 мл абс. спирта и 7,9 г (0,02 моля) 2-амино-3-карбэтокси-4,5,6,7-тетрагидропиранотиофена нагревают 2—3 ч. Растворитель отгоняют, получают 2,1 г (75%) VIII, т. пл. 250° (бензол). Найдено %: N 4,03; S 8,54. $C_{18}H_{21}O_7NS$. Вычислено %: N 3,54; S 8,10. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760—1780 (C=O пятичлен. лакт.), 1228—1230 (CO в СОС), 3330—3100 (NH), 1585 (аром. кольцо), 1730 (C=O сл. эфира), 1620—1625 (C=C).

Взаимодействие соединения I с 2-амино-3-карбэтокси-5,5-диметил-4,5-дигидро-7Н-пирано-3,4,6-тиофеном. Аналогично вышеописанному из 3 г (0,01 моля) I, 5 г (0,02 моля) амина в 20 мл абс. спирта получают 3,9 г (78%) IX, т. пл., 255° (бензол). Найдено %: N 3,41; S 7,85. C₂₀H₂₅NO₇S. Вычислено %: N 3,30; S 7,56. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1771 (C=O пятичлен лакт.), 1228 (C—O в СОС), 1730 (C=O сл. эфира), 1625—1610 (C=C), 1580—1600 (аром. кольцо), 3300 (NH).

α-ԲՐՈՄՄԵԹԻԼ-γ, γ-ՍՊԻՐՈԳԻԼԱԿՏՈՆԻ ՈՐՈՇ ՆՈՐ
ԱՆՍԵՅՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ձ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Ի. Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Հետազոտված են α-բրոմմեթիլ-γ,γ-սպիրոգիլակտոնի մի քանի փոխարկումները հայտնի դեղորայքների և հետերոցիկլիկ միացությունների միջև: Ստացվել են վերը նշված գիլակտոնի նոր ածանցյալները:

SYNTHESIS OF SOME NEW α-BROMOMETHYL-γ,γ-SPIRO-DILACTONE DERIVATIVES

Z. T. KARAPETIAN and A. A. AVETISSIAN

Certain interactions between α-bromomethyl-γ,γ-spirolactone and heterocyclic compounds resulting in the new derivatives of dilactone have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Dyson — J, Chem. Soc., 1887, v. 51, p. 63.
2. Fittig R., Dyson — Lieb. Ann., 1889, v. 255, p. 275.
3. Fittig R., Hjelt — Lieb. Ann., 1883, v. 216, p. 61.
4. Leuchs H., Lemske H. — 1914, v. 47, p. 279.
5. Bennet G. M. — J. Chem. Soc., 1923, v. 127, p. 1277.
6. Карпетян З. Т., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 564.
7. Белков В. Г. — Учебное пособие по фармакологической химии. М., Медицина, 1979.
8. Пат. 4729561 (1973) США—РЖХ, 7Н 404 П, 1974; пат., 48—25499 (1973). Яп.—РЖХ, 10Н 148 П, 1974.
9. Пат. 2459796 (1981) Франц.—Бюлл. изобр. 1981, № 8, 20 февраля.
10. Нораян А. С., Мкртчян А. П., Джагацян И. А., Назарян И. М., Акопян Н. Е., Варդաіսի Շ. Ա. — Хим.-фарм. ж., 1977, т. 8, с. 20.

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

1. СИНТЕЗ 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ и 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14-ЦИКЛО-ОКТАДЕКИН-11,18-ДИОНОВ

А. А. АХНАЗАРЯН и М. Г. АРЗУМАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 XII 1986

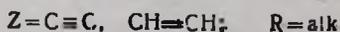
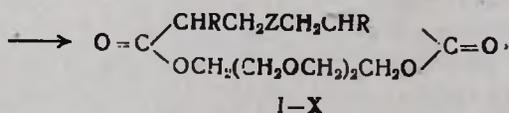
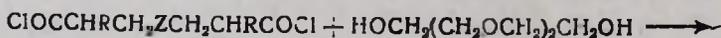
Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-октен- и 2,7-диалкил-4-октин-1,8-диовых кислот с триэтиленгликолем получены макроциклические сложные эфиры—12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-дионы и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадекин-11,18-дионы. Гидробромированием 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-диона получено 14-бромпроизводное, которое взаимодействием с диэтиламино и цианистым натрием, с последующим восстановлением полученного нитрила, превращено в соответствующие макроциклы, содержащие аминную группу.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В последние годы резко возрос интерес к макроциклическим сложным эфирам [1—3]. Это объясняется тем что они, подобно краун-эфирам, образуют комплексы с солями, причем в некоторых случаях эта способность селективна, что находят применение в вопросах разделения смесей ионов. Кроме того, макроциклические сложные эфиры играют роль катализаторов межфазного переноса, в частности, в реакциях дегидрогалогенирования [4, 5].

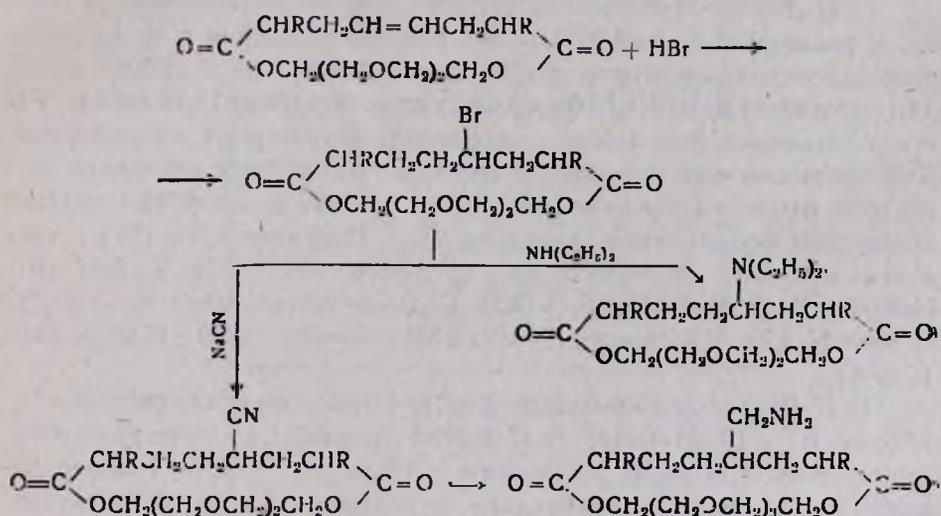
Известные в литературе макроциклические полиэфиры в качестве комплексообразователей в основном содержат атомы кислорода. С этой точки зрения представляет определенный интерес синтез таких макроциклов, которые содержат также и другие функции, способные к комплексообразованию.

Настоящее сообщение посвящено синтезу 18-членных макроциклических сложных эфиров, содержащих двойную или тройную связь. Исходными служили дихлорангидриды ранее синтезированных 2,7-диалкил-4-октен- и 2,7-диалкил-4-октин-1,8-диовых кислот [6], которые при взаимодействии с триэтиленгликолем в среде абсолютного бензола при большом разбавлении образуют целевые макроциклические сложные эфиры.



Изучение каталитических свойств 12,17-диэтил- и 12,17-дипропил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-дионов показало, что они являются довольно эффективными в реакциях дегидрохлорирования α -хлоропрена [4], 4-метил-4-хлор-3-замещенных тетрагидропиранов и 4-хлор-4-(β -алкоксиэтил)тетрагидропиранов [5].

Осуществлены также некоторые превращения синтезированных циклов, а именно, получены циклические системы, содержащие аминокрупировки. С этой целью гидробромированием 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-диона получен соответствующий макроциклический сложный эфир, содержащий атом брома в положении 14. Переход от него к аминопроизводным осуществлен двумя путями: непосредственным взаимодействием с диэтиламиноом получен 12,17-диэтил-14-(N-диэтиламино)-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадекан-11,18-дион, а взаимодействием с цианистым натрием получен нитрил, который при восстановлении по Буво-Блану образует 12,17-диэтил-14-аминометил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадекан-11,18-дион.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде жидкой пленки. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Hitachi—Perkin—Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт—ГМДС). Масс-спектры сняты на МХ-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системах бензол—ацетон, 3 : 1 (А), бензол—четырёххлористый углерод—этанол—уксусная кислота, 4 : 4 : 2 : 0,5 (Б); ацетон—гексан, 1 : 2 (В). Проявитель—пары йода.

12,17-Диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен (или циклооктадецин)-11,18-дионы I—X. К 500 мл кипящего бензола при перемешивании в течение 4 ч одновременно добавляют раствор 0,01 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4-октен- или 2,7-диалкил-4-октин-1,8-диовой кислоты в 250 мл абс. бензола и смесь 1,5 г (0,01 моля) триэтиленгликоля с 0,79 г (0,01 моля) пиридина в 250 мл абс. бензола. Реак-



ционную смесь нагревают 6 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

В ИК спектре II имеются характерные поглощения в областях 1720 (C=O), 1200 см^{-1} (COC); $m/e=342$. В ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 1,15 т (6H, 2CH₃), 1,71 м (4H, 2CH₂), 2,5—2,88 м (6H, 2CH—CH₂), 3,95 с (8H, 4OCH₂), 4,45 м (4H, 2COOCH₂), 5,69 н. м. (2H, 2CH=). Выходы и физико-химические константы соединений I—X приведены в таблице.

12,17-Диэтил-14-бром-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. Через раствор 6,16 г (0,018 моля) 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-диона в 20 мл четыреххлористого углерода при -5° пропускают сухой бромистый водород до насыщения (по привесу). После отгонки растворителя остаток фракционируют в вакууме. Получают 4,9 г (65%) продукта с т. кип. $190\text{—}195^\circ/1 \text{ мм}$, d_4^{20} 1,2449, n_D^{20} 1,4860, R_f 0,59 (B). Найдено %: C 51,8; H 6,9; Br 19,08. $C_{18}H_{31}O_6Br$. Вычислено %: C 51,06; H 7,32; Br 18,91.

12-17-Диэтил-14-циано-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. К раствору 0,28 г (0,0057 моля) цианистого натрия в 10 мл диметилсульфоксида, нагретому до 90° , прикапывают 1,99 г (0,0047 моля) 12,17-диэтил-14-бром-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-диона. Раствор нагревают 3 ч. После охлаждения экстрагируют хлороформом. Хлороформный слой промывают несколько раз водным раствором хлористого натрия и высушивают. После отгонки хлороформа остаток подвергают фракционированию в вакууме. Получают 1,3 г (75%) продукта с т. кип. $182\text{—}185^\circ/2 \text{ мм}$, d_4^{20} 1,0876, n_D^{20} 1,4770, R_f 0,37 (B). Найдено %: C 61,20; H 7,9; N 3,24. $C_{19}H_{31}O_6N$. Вычислено %: C 61,78; H 8,40; N 3,79. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1735 (C=O), 1200 (COC), 2245 (C \equiv N).

12,17-Диэтил-14-аминометил-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. 0,4 г (0,001 моля) 12,17-диэтил-14-циано-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-диона растворяют в 10 мл абс. спирта. Раствор подогревают до $50\text{—}60^\circ$ и прибавляют по порциям 0,6 г мелко нарезанного натрия. После окончания реакции к раствору приливают 5 мл конц. соляной кислоты и отгоняют избыток спирта. Остаток подщелачивают 5 мл 50% раствора едкого кали и отфильтровывают. Получают 0,29 г (80%) вещества с т. пл. 262° (из воды), R_f 0,63 (B). Найдено %: C 61,01; H 9,23; N 3,56. $C_{19}H_{35}O_6N$. Вычислено %: C 61,12; H 9,38; N 3,75. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 (C=O), 3250—3200 (NH₂), 1200 (COC).

12,17-Диэтил-14-(N-диэтиламино)-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. 4,65 г (0,011 моля) 12,17-диэтил-14-бром-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-диона, растворенного в 10 мл абс. бензола, охлаждают до -5° и при перемешивании по каплям добавляют 1,6 г (0,022 моля) диэтиламина, растворенного в 5 мл абс. бензола. Реакционную смесь кипятят 3 ч, осадок отфильтровывают, а остаток фракционируют. Получают 3,6 г (79%) вещества с т. кип. $215\text{—}220^\circ/1 \text{ мм}$, d_4^{20} 1,0324, n_D^{20} 1,4720. R_f 0,55 (B). Найдено %: C 62,89; H 9,65; N 4,01. $C_{22}H_{41}O_6N$. Вычислено %: C 63,61; H 9,88; N 3,37.

Таблица

Макроциклические сложные эфиры I—X

Соединение	R	Z	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найлено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R_f (A)
							С	Н		С	Н	
I	CH ₃	CH=CH	79	180—185/2	1,0874	1,4730	61,25	8,33	C ₁₈ H ₂₈ O ₆	61,15	8,28	0,53
II	C ₂ H ₅	CH=CH	91	195—200/1	1,0717	1,4760	63,52	8,83	C ₁₈ H ₂₀ O ₆	63,16	8,77	0,55
III	C ₃ H ₇	CH=CH	85	205—208/2	1,0704	1,4770	65,00	9,00	C ₂₀ H ₃₄ O ₆	64,86	9,19	0,61
IV	C ₄ H ₉	CH=CH	87	212—215/3	1,0346	1,4720	65,60	10,02	C ₂₂ H ₃₈ O ₆	66,33	9,55	0,64
V	C ₅ H ₁₁	CH=CH	83	205—207/2	1,0196	1,4740	67,92	10,10	C ₂₄ H ₄₂ O ₆	67,61	9,86	0,57
VI	CH ₃	C≡C	81	205—208/2	1,1162	1,4735	61,09	7,40	C ₁₆ H ₂₄ O ₆	61,54	7,69	0,57
VII	C ₂ H ₅	C≡C	83	195—200/1	1,1110	1,4800	63,00	8,00	C ₁₈ H ₂₈ O ₆	63,53	8,24	0,62
VIII	C ₃ H ₇	C≡C	87	205—210/2	1,0754	1,4790	65,48	8,66	C ₂₀ H ₃₂ O ₆	65,22	8,69	0,58
IX	C ₄ H ₉	C≡C	80	215—218/2	1,0594	1,4770	67,20	8,70	C ₂₂ H ₃₄ O ₆	66,66	9,09	9,67
X	C ₅ H ₁₁	C≡C	86	215—220/2	1,0325	1,4750	68,11	9,40	C ₂₄ H ₄₀ H ₆	67,93	9,43	0,49

1. 12,17-ԴԻԱԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14-ՑԻԿԼՈՎՅԱՌԴԵՑԵՆ-11,18-ԴԻՑՆՆԵՐԻ ԵՎ
12,17-ԴԻԱԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14-ՑԻԿԼՈՎՅԱՌԴԵԿԵՆ-11,18-ԴԻՑՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԱՐՋՈՒՄԱՆՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4-օկտեն- և 2,7-դիալկիլ-4-օկտին-1,8-դիկարբոնաթթուների դիբրոմանհիդրոնների և տրիէթիլենդիկոլի փոխազդեցությամբ ստացված են մակրոցիկլիկ էսթերներ՝ 12,17-դիալկիլ-1,4, 7, 10-տետրաօքսա-14-ցիկլոօկտադեցեն-11,18-դիօններ և 12,17-դիալկիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14-ցիկլոօկտադեցեն-11,18-դիօններ: 12,17-Դիէթիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14-ցիկլոօկտադեցեն-11-ն հիդրոբրոմացմամբ ստացված է համապատասխան բրոմածանցյալը, որի փոխազդեցությունը դիէթիլամինի հետ բերել է ամինոածանցյալի առաջացման: Բրոմ պարունակող մակրոցիկլիկ էսթերի և նատրիումի ցիանիդի փոխազդեցությամբ ստացված է համապատասխան նիտրիլը, որի վերականգնումը առաջացնում է ամինոմեթիլենային խումբ պարունակող մակրոցիկլիկ էսթեր:

MACROCYCLIC ESTERS

I. SYNTHESIS OF 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14-CYCLOOCTADECENE-11,18-DIONES AND 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14-CYCLOOCTADECYNE-11,18-DIONES

A. A. HAKHNAZARIAN and M. G. ARZUMANIAN

Macrocyclic esters: 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-cyclooctadecene-11,18-diones and 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-cyclooctadecyne-11,18-diones have been obtained by interaction of dichloroanhydrides of 2,7-dialkyl-4-octene- and 2,7-dialkyl-4-octyne-1,8-dicarboxylic acids with triethyleneglycol.

Hydrobromination of 12,17-diethyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-cyclooctadecene-11,18-dione leads to the formation of its 14-bromo-derivative. The latter has been converted into the corresponding macrocycles containing amine group by interaction with diethylamine and sodium cyanide followed by the reduction of thus obtained nitrile.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bradchow J. S., Moxs G. E., Izott R. M., Christensen J. J. — Chem. Rev., 1979, v. 79, № 1, p. 37.
2. Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г. — 12-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. и сообщ., М., 1981, № 1, с. 335 (РЖХ, 1982, 3 В 224).
3. Matsushima K., Kawamura N., Nakatsuji J., Okahera M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, v. 55, № 7, p. 2131.
4. Миракян С. А., Давтян Н. М., Аракелян Э. М., Чухаджян Г. А., Ахназарян А. А. — Арм. ж., 1932, т. 35, № 2, с. 131.
5. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков Д. И., Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 104.
6. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТЯН, Н. Л. СААКЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 VII 1986

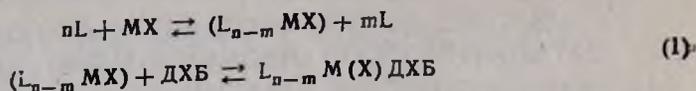
Исследовано влияние ряда электронодонорных соединений в качестве добавок на изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в присутствии солей меди, цинка и железа нафтеновой кислоты. Установлено, что в зависимости от химической природы лигандного окружения и применяемых катализаторов меняется механизм лигандного обмена в координационной сфере металла.

Рис. 3, библиограф. ссылок 8.

В предыдущей работе [1] при изучении влияния добавок аминов на ход изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 сделано предположение, что положительное влияние используемых аминов обусловлено образованием комплексного соединения с катализатором и последующей диссоциацией последнего. В настоящей работе исследовано влияние различных электронодонорных добавок на активность используемых катализаторов: солей меди, цинка и железа нафтеновой кислоты в реакции изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1. В литературе известен ряд патентов по применению электронодонорных соединений в качестве добавок к металлсодержащим катализаторам [2—6]. В работе [6] приводятся данные по использованию электронодонорных соединений с различными катализаторами в виде комплексных соединений в отдельности или в смеси с носителями. Однако в приведенной работе не изучены природа влияния добавок на активность катализатора и зависимость скорости образования 3,4-ДХБ-1 от количества применяемых активаторов. Поэтому выявление закономерностей влияния электронодонорных добавок на активность катализатора представляет определенный интерес. Результаты экспериментов представлены на рис. 1—3.

Приведенные кривые на рис. 1а показывают, что при сочетании нафтената меди с применяемыми добавками в зависимости от количества последних значение содержания 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси проходит через максимум, что согласуется с работой [1]. Область ингибирования изомеризации особенно наглядно видна при использовании в качестве добавки гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) и диметилформамида (ДМФА). Учитывая известный в литературе факт [6, 7] образования комплексного соединения при взаимодействии солей переходных металлов с электронодонорными добавками аналогично работе [1], можно предположить, что в условиях наших экспериментов также имеет место образование комплексного соединения, в котором применяемые добавки выступают в роли лиганда (L). Кроме того, полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 1а,

хорошо объясняются схемой лигандного обмена, приведенной в [1]; при этом на стадии диссоциации координационное число металла уменьшается на единицу.



Согласно этой схеме, наличие максимума при образовании 3,4-ДХБ-1 указывает на то, что в ходе реакции происходит диссоциация образующегося комплексного соединения, а при определенном избытке добавки равновесие диссоциации смещается в сторону образования исходного комплекса, который согласно [1] не обладает каталитическими свойствами. Учитывая это обстоятельство, резкое ингибирование изомеризации при использовании в качестве добавок к нафтенату меди ГМФТА и ДМФА объясняется их большей электронодонорностью по сравнению с бензонитрилом и нитробензолом, вследствие чего образующиеся при этом комплексные соединения в условиях эксперимента не подвергаются диссоциации. Учитывая, что образующийся промежуточный комплекс обладает высокой активностью [8], можно предположить, что внедрение молекулы дихлорбутена в координационную сферу металла происходит быстро. При этом, по-видимому, лимитирующей стадией реакции является диссоциация исходного комплекса.

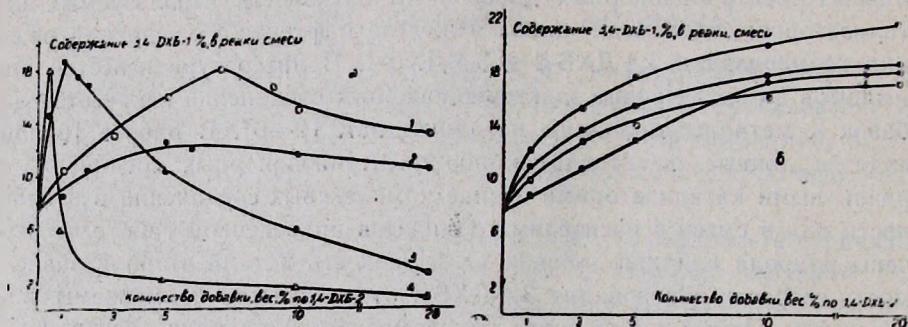
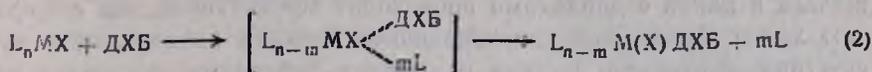


Рис. 1. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди с добавками: а. 1 — бензонитрил, 2 — нитробензол, 3 — диметилформамид, 4 — гексаметилфосфортриамид; б. 1 — диметилсульфон, 2 — сульфолан, 3 — ацетофенон, 4 — циклогексанон.

При сочетании нафтената меди с остальными используемыми добавками (рис. 1б) факт увеличения содержания 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси при сравнении с нафтенатом меди без добавки указывает на то, что в ходе реакции в этих случаях также происходит взаимодействие катализатора с добавками с образованием комплексного соединения. Однако в отличие от вышеприведенных добавок, в зависимости от количества активаторов практически не наблюдается ингибирования реакции изомеризации. Этот факт указывает на то, что в этих случаях обмен лигандов происходит по другой схеме, и стадия диссоциации исходного комплексного соединения не является лимитирующей или она вообще не имеет места. В пользу последнего предположения

свидетельствует тот факт, что увеличение количества добавки не сдвигает равновесие диссоциации в сторону образования исходного комплекса. На основании этого можно предположить, что обмен лигандов происходит по ассоциативной схеме:



Согласно этой схеме, вступающий дихлорбутен и уходящий лиганд связаны с металлом в переходном состоянии, и в отличие от схемы (1) координационное число металла при этом увеличивается на единицу. Изменение механизма лигандного обмена, по-видимому, тесно связано с изменением донорной силы использованных добавок. Сравнивая схемы (1) и (2) и соответствующие им экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что в случае реализации схемы (1) по донорной силе применяемые добавки намного превосходят дихлорбутен, а в случае схемы (2) они становятся соизмеримыми. Следует отметить, что между схемами (1) и (2) не существует резкого разграничения, о чем свидетельствуют экспериментальные данные. Например, в случае нитробензола (рис. 1а) при его большом избытке по отношению к катализатору наблюдается слабое ингибирование изомеризации, т. е. по донорной силе по сравнению с остальными используемыми добавками он как бы является переходным.

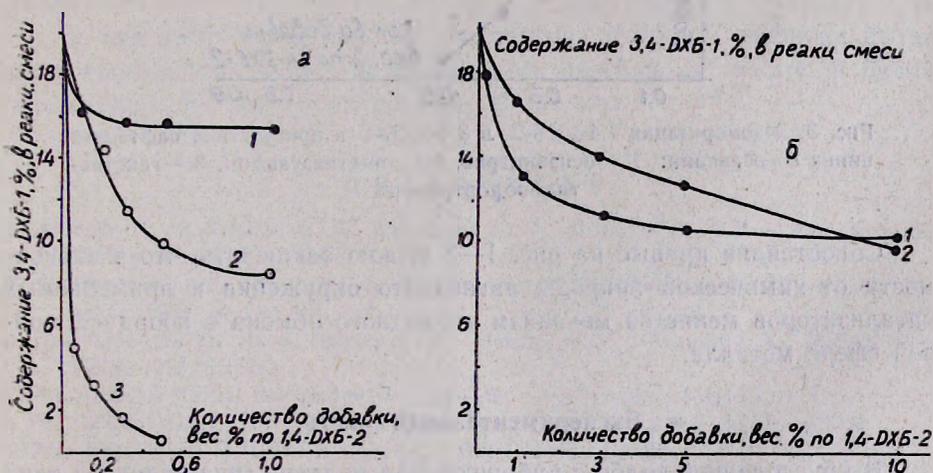


Рис. 2. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената железа с добавками: а. 1 — диметилсульфон, 2 — бензонитрил, 3 — гексаметилфосфортриамид; б. 1 — циклогексанол, 2 — ацетофенон.

Представляет определенный интерес изучение поведения используемых добавок с другими катализаторами в исследуемой реакции. Кривые на рис. 2, 3 показывают, что при комбинации солей нафтенных кислот цинка и железа с применяемыми добавками, вопреки аналогичным опытам с нафтенатом меди, значения содержания 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси уменьшаются по сравнению с указанными катализаторами без добавки. Необходимо отметить, что влияние исполь-

зуемых добавок на ход изомеризации в присутствии нафтенатов цинка и железа сказывается при относительно малых количествах добавок по сравнению с аналогичными примерами с нафтенатом меди. Этот факт свидетельствует о том, что комплексообразование нафтенатов железа и цинка с добавками происходит эффективнее, чем с нафтенатом меди. Кроме того, ингибирование реакции изомеризации в присутствии нафтенатов железа и цинка с добавками указывает на то, что в этих случаях лимитирующей стадией реакции является диссоциация образующегося комплекса, и полученные результаты могут быть объяснены схемой (1).

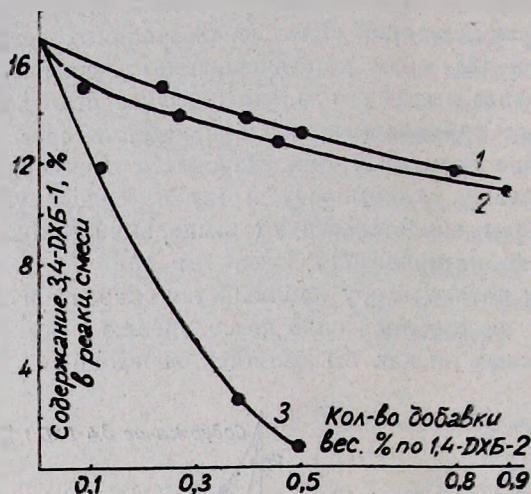


Рис. 3. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената цинка с добавками: 1 — бензонитрил, 2 — диметилсульфон, 3 — гексаметилафосфортриамид.

Сопоставляя кривые на рис. 1—3 можно заключить, что в зависимости от химической природы лигандного окружения и применяемых катализаторов меняется механизм лигандного обмена в координационной сфере металла.

Экспериментальная часть

В круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой, при 120° перемешивали смесь 0,0 г 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты 99,5%), 0,05% вес. (в пересчете на металл) используемых металлосодержащих катализаторов и 0—135,8 мол. % по катализатору электронодонорных соединений. Через час отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон-L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе-W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации.

ԷԼԵԿՏՐՈՆՈՂՈՒՄԻ ԶԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-
ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԻՋՈՄԵՐՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Լ. Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էլեկտրոնողոնոր հավելույթների ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման ռեակցիայի վրա պր-դընձի, ցինկի և երկաթի նաֆթենային թթվի աղերի ներկայությամբ: Հաս-տատված է, որ կախված լիզանդային շրջապատման քիմիական բնույթից և օգտագործվող կատալիզատորներից փոխվում է մետաղի կոորդինացիոն տի-րույթում լիզանդային փոխանակման մեխանիզմը:

THE INFLUENCE OF ELECTRON-DONATING ADDITIVES
ON THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-
2-BUTENE TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The influence of series of electron-donating additives on the iso-merization of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene in the pre- sence of naphthenic acid and salts of copper, zinc and iron has been studied.

It has been found that the mechanism of ligand exchange in the metal coordination sphere dependens on the chemical nature of ligand surroundings and the employed catalysts as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 709.
2. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М. — Пром. Ар- мения, 1981, № 1, с. 51.
3. Пат.13254 (1972), Япон. /Ямахара Т., Никамура С., Касимото Х., Дегуки Т.— РЖХ, 1973, 6Н27П.
4. Pat. 1296482 (1972), Brit/Brown P., John M. — РЖХ, 1973, 15Н19П.
5. Pat. 1296481 (1972), Brit/Brown P., John M., Capp G. — РЖХ, 1973, 15Н18П.
6. Pat. 3584065 (1971), USA/A, Oshima — РЖХ, 1972, 6Н23П.
7. Kharasoh By, M. S., Sevier R. C., Frank R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 882.
8. Chaff By. I., Duncanson A. — J. Chem. Soc., 1953, p. 2939.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 VII 1986

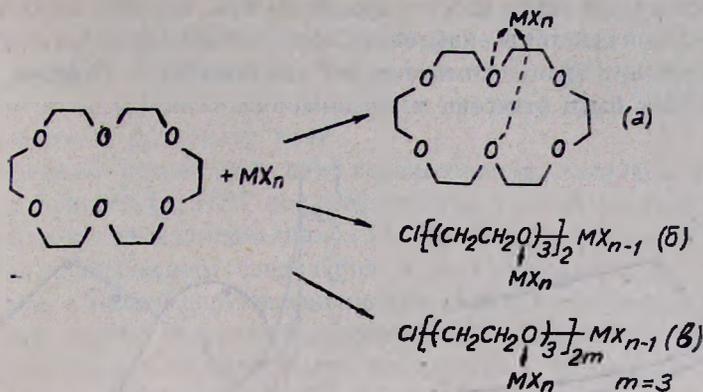
Исследовано влияние добавок макроциклических полиэфиров и полиэтиленгликоля-20000 (ПЭГ) на изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) в присутствии солей меди, железа и цинка. Установлено, что используемые добавки являются активаторами для нафтената меди и, наоборот, оказывают дезактивирующее влияние на хлориды железа и цинка.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 10.

В продолжение исследований каталитической изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 [1—4] изучено влияние добавок макроциклических полиэфиров: дибензо-18-крауна-6 (I), 18-крауна-6 (II), 15-крауна-5 (III), 1, 7, 13, 16, 22, 25-пентокси-4,19-дитиа-10,28-диаза-11,12; 23,24-дибензотетрафура (2,1,5-*a,z*+4; 2,1,5-*f,g*; 2,1,5-*op*; 2,1,5-*u,v*) циклотриаконта-9,14,24,29-тетраона (IV), 1,7,10,13,18,21-гексаокси-4-тиадифура (2,1,5-*a,w*; 2,1,5-*f,g*) циклотриноза-15-ин-9,22-диола (V), 1,7,13,16,19,22-пентаокси-4-тиа-10,25-диаза-11,12; 23,24-дибензодифура (2,1,5-*a,z*+1; 2,1,5-*f,g*) циклогептаэйкоза-9,26-диола (VI), 1,10,16,25-тетраокси-13,28-дитиа-4,7,19,22-тетраазатетрафура (2,1,5-*a,z*+4; 2,1,5-*i,j*; 2,1,5-*o,p*; 2,1,5-*x,y*) циклотриаконта-3,8,18,23-тетраона (VII), 1,7,10,13-тетраокси-4-тиа-10,11,12-бензодифура (2,1,5-*a,o*; 2,1,5-*f,g*) пентадекан-9,14-диола (VIII), 1,7,10,13,16,19,22,25,28-нонаокси-4-тиадифура (2,1,5-*a,z*+4; 2,1,5-*f,g*) циклотриаконта-9,29-диола (IX) в исследуемой реакции. Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и приведены в таблице.

Из рис. 1 видно, что при использовании в качестве добавки соединения I к нафтенату меди в зависимости от количества макроциклического полиэфира содержание 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси возрастает и проходит через слабо выраженный максимум. При этом эффективным количеством I является 5 вес. % по 1,4-ДХБ-2. Приведенные в таблице данные показывают, что, кроме соединения VII, добавки используемых макроциклических полиэфиров к нафтенату меди оказывают активирующее влияние на ход изомеризации. В отличие от нафтената меди при применении в качестве катализаторов хлоридов цинка и железа добавки I оказывают ингибирующее влияние на ход изомеризации. Наблюдаемые факты дают основание предположить, что в условиях реакции происходит взаимодействие макроциклического полиэфира с катализатором с образованием промежуточного комплексного соединения [5—8].

В соответствии с [9] предполагается образование следующих комплексных соединений:



Таблица

Влияние добавок макроциклических полиэфиров к нафтенату меди при изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 (Cu⁺ — 0,05 вес. % полиэфир — 5 вес. %, 120°, 1 ч)

Макроциклический полиэфир	Молярный избыток полиэфира к катализатору	Состав реакционной смеси, %		
		3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2	
			цис-	транс-
—	—	7,5	32,3	59,7
I	17,7	17,0	28,6	74,4
II	24,2	19,0	27,5	53,5
III	29,0	15,2	29,8	55,0
IV	9,0	20,7	26,8	52,5
V	15,2	20,3	27,0	52,7
VI	11,0	18,2	28,0	53,8
VII	10,4	6,0	33,1	60,9
VIII	9,0	17,4	28,4	54,2
IX	12,1	16,8	29,1	54,1

Полученные экспериментальные результаты при сочетании нафтената меди с I (рис. 1) соответствуют переходному состоянию по диссоциативному [3] и ассоциативному [4] механизмам лигандного обмена. Наблюдаемое явление может быть объяснено образованием комплексных соединений как типа (а), так и (б). Исходя из аналогии строения соединения (б) и продукта взаимодействия ПЭГ с солями переходных металлов [10] было интересно изучить влияние добавок ПЭГ на активность используемых катализаторов. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Кривая, соответствующая сочетанию нафтената меди с добавками ПЭГ, имеет характер ярко выраженного максимума, что согласуется с диссоциативным механизмом лигандного обмена [3]. Это указывает на то, что по донорной силе ПЭГ превосходит макроциклический по-

лизфир. Следовательно, химическая природа лигандного окружения металла при применении ПЭГ и макроциклического полиэфира различна. Исходя из этого можно предположить, что при использовании каталитической системы нафтенат меди—краун-эфир каталитическая форма промежуточного комплексного соединения с большей вероятностью может быть отнесена к соединениям типа (а).

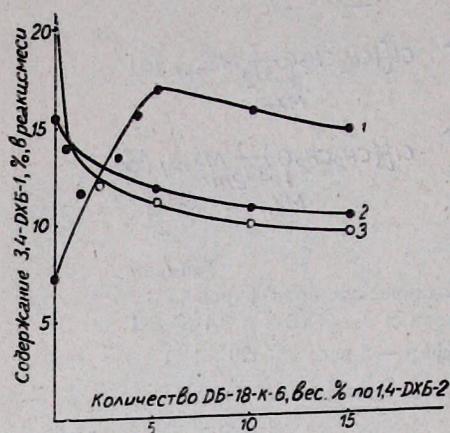


Рис. 1. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии солей металлов с дибензо-18-краун-6-эфиром (120°, 1 ч, [M]=0,05%), 1 — нафтенат меди, 2 — FeCl₃, 3 — ZnCl₂.

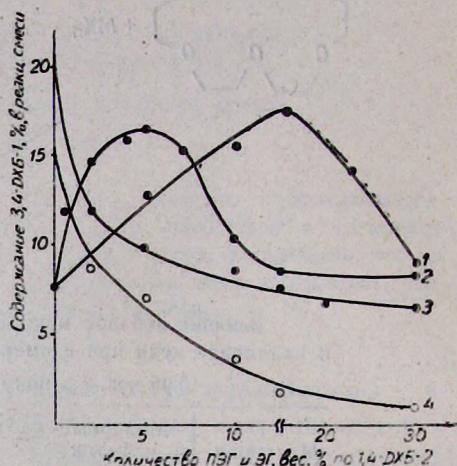


Рис. 2. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии солей металлов с добавками (120°, 1 ч, [M]=0,05%), 1 — нафтенат меди с ПЭГ, 2 — нафтенат меди с ЭГ, 3 — FeCl₃ с ПЭГ, 4 — ZnCl₂ с ПЭГ.

Деактивирующее влияние добавки полиэфира VII к нафтенату меди, по-видимому, объясняется неэффективной диссоциацией образованного комплексного соединения. Учитывая данные [3] можно было предположить, что при этом в присутствии 10-кратного молярного избытка полиэфира по нафтенату меди равновесие диссоциации направлено в сторону образования исходного комплексного соединения. Для доказательства сделанного предположения изомеризацию дихлорбутенов проводили в присутствии эквимольного по катализатору количества полиэфира VII. В результате содержание 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси возросло до 15,5%, что подтверждает справедливость сделанного предположения. Из данных таблицы также следует, что другие использованные полиэфиры, взятые примерно в таком же молярном избытке по катализатору, также проявляют наглядное активирующее влияние на ход изомеризации. Наблюдаемые факты можно объяснить тем, что в случае полиэфира VII координационная связь образуется с участием атомов азота, и лигандный обмен при этом осуществляется по диссоциативному механизму. При использовании других полиэфиров координационная связь осуществляется с участием атомов кислорода и по аналогии с работой [4] лигандный обмен в этих случаях происходит преимущественно по ассоциативному механизму; при этом степень изомеризации мало чувствительна к количеству добавки.

Учитывая, что длина и разветвленность алкильного радикала практически не оказывают влияния на активность катализатора [1], использование добавок ПЭГ с большим молекулярным весом становится целесообразным. Поэтому на примере нафтената меди изучено влияние добавок этиленгликоля на ход реакции. Данные рис. 2 подтверждают факт аналогичного поведения этиленгликоля и ПЭГ в качестве добавок к нафтенату меди.

Полученные результаты при использовании хлоридов железа и цинка с добавками I и ПЭГ показывают, что в обоих случаях происходит ингибирование изомеризации (рис. 1, 2) и, по-видимому, активная форма комплексного соединения в этих случаях имеет одинаковую природу. Дезактивирующее влияние добавок полиэфиров и ПЭГ на хлориды железа и цинка аналогично [3] объясняется стабильностью образующихся комплексных соединений, которые в условиях эксперимента не подвергаются диссоциации.

Экспериментальная часть

В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой, при 120° перемешивали смесь 6.0 г 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты, 99,5), 0,05 вес. % (в пересчете на металл) катализатора и 0—412 мол. % по катализатору добавки. Через 1 ч отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон-1 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации.

ՊՈՒԼԷՔԻԼԵՆԳԼԻԿՈՒԻ ԵՎ ՄԱԿՐՈՑԻԿԻԿ ՊՈՒԼԷՔԵՐՆԵՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՅՑՆԵՐԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Մ. ԱՍԱՐՅԱՆ, Ե. Լ. ՍԱՀԱՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻՅԱՆ,
Ա. Յ. ՄԱԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիէթիլենգլիկոլի-20000 և մակրոցիկլիկ պոլիէթեր-ների հավելույթների ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման ռեակցիայի վրա պղնձի, ցինկի և երկաթի աղերի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ օգտագործվող հավելույթները ակտիվացնում են պղնձի նաֆթենատին, իսկ ցինկի և երկաթի քլորիդների վրա ունեն հակառակ ազդեցություն:

THE INFLUENCE OF ADDITIVES OF MACROCYCLIC POLYETHERS
AND POLYETHYLENGLYCOL ON THE CATALYTIC
ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE
TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, E. G. PARONIKIAN,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The influence of additives of macrocyclic polyethers and polyethylene glycol-20000 on the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene in the presence of copper, iron and zinc salts has been studied. It has been found that the employed additives are the activators for cupric naphthanate, and on the contrary they have the desactivation effect on ferric and zinc chlorides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева Н. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
2. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева Н. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 616.
3. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 709.
4. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 273.
5. King R. B., Heckley P. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3118.
6. De Villardt G. G., Charpin P. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, № 3, p. 90.
7. Гурьянова Е. Н., Ганюшин Л. А., Ромм И. П., Щербачева Э. С., Мязум-заде М. — ЖОХ, 1981, т. 51, с. 437.
8. Бочкин А. М., Помогайло А. Д. — Тез. докл. XIV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 1981, ч. 1, с. 126.
9. Ениколопян Н. С., Бочкин А. М., Помогайло А. К., Кузаев А. Н., Иванченко П. А., Ивлева И. Н., Дьячковский Ф. С. — ДАН СССР, 1982, т. 265, № 1, с. 95.
10. Кузаев А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А. — ВМС, 1981, т. 23А, с. 213.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 282—288 (1988 г.)

УДК 547.473.2.07.(088.8)

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ 2-ПРОПИ-
НИЛОВЫХ И 2-БУТИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ
2,3-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-БУТАНОЛИД-4-
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Н. Г. БАЛАСАНЯН,
Э. Р. КАЛАШЯН и П. Б. ТЕРЕНТЬЕВ

Ереванский институт народного хозяйства
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 30 V 1986

Взаимодействием 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбонových кислот и хлорангидридов 2-алкил-2-карбоксо-3-метил-4-бутанолид-4-карбонových кислот с пропар-

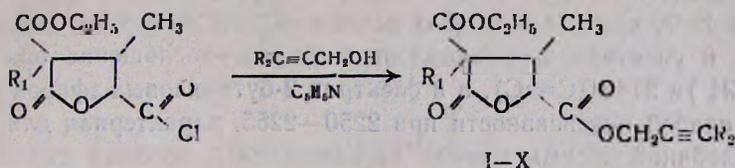
гильовым спиртом и 2-бутин-1-олом получены 2-пропиниловые и 2-бутиниловые эфиры. Исследованы ПМР, ИК и масс-спектры синтезированных рядов соединений.

Табл. 3, библи. ссылок 9.

Для производных γ -бутиролактона характерно проявление широкого спектра биологического действия [1—4], в частности, некоторые аллиловые и γ -хлоркротиловые эфиры обладают мышечно-расслабляющим, противосудорожным и радиозащитным действием [5—6].

Настоящая работа посвящена синтезу 2-пропиниловых и 2-бутиниловых эфиров 2-алкил(2-алкил-2-карбэтоксиг)-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот.

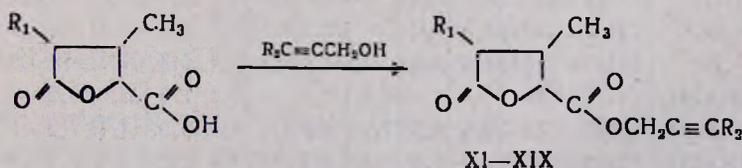
Указанные соединения получены конденсацией хлорангидридов соответствующих замещенных 4-бутанолид-4-карбоновых кислот (А) [5] с пропаргиловым спиртом и 2-бутин-1-олом в присутствии эквимолярных количеств пиридина.



I—V. $R_1 = C_2H_5 - C_5H_{11}$, *изо*- C_5H_{11} , $R_2 = H$;
VI—X. $R_1 = C_2H_5 - C_5H_{11}$, *изо*- C_5H_{11} , $R_2 = CH_3$.

Ранее был осуществлен синтез этиловых эфиров аналогичного строения нагреванием хлорангидридов А в избытке этилового спирта до прекращения выделения хлористого водорода [5]. В случае ацетиленовых эфиров попытки осуществления той же реакции без основания привели к низким выходам (порядка 30—40%) и сильному осмолению.

Ацетиленовые эфиры лактонов, не содержащих в положении 2 карбэтоксильной группы (XI—XIX), получены с выходом 60—86% этерификацией 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот [5] эквимолярным количеством пропаргильового спирта и 2-бутин-1-ола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Использование в качестве катализатора концентрированной серной кислоты приводило к осмолению и, как следствие, к понижению выхода целевых продуктов.



XI—XIV. $R_1 = C_3H_7 - C_5H_{11}$, *изо*- C_5H_{11} , $R_2 = H$;
XV—XIX. $R_1 = C_2H_5 - C_5H_{11}$, *изо*- C_5H_{11} , $R_2 = CH_3$.

В спектрах ПМР 2-пропиниловых эфиров (соединения I—V и XI—XIV) в области 4,6—4,7 м. д. наблюдается дублет протонов метиленовой группы ($J=2,5$ Гц), а также триплет ацетиленового протона в области 2,5—2,6 м. д. ($J=2,5$ Гц). В спектрах 2-бутиниловых эфиров

(VI—X и XV—XIX) отсутствует сигнал ацетиленового протона и имеется триплет метила при тройной связи (1,8 м. д.).

Характерным для спектров ПМР этих соединений является уширенный дублет одного протона (4,2-4,4 м. д.), отнесенный к протону 4-Н, а также дублет метильной группы, находящийся в положении 3 (1,25 м. д.), расщепление которой обусловлено вицинальным взаимодействием с протоном 3-Н ($J=6$ Гц).

Для соединений XI—XIX, имеющих в положении 2 лактонного цикла протон, в области 2,1—2,3 м. д. наблюдается мультиплет одного протона (2Н). В спектрах всех соединений имеется мультиплет сигналов протонов алкильных групп в области от 0,7 до 1,3 м. д., а в случае карбэтоксильных производных—также квадруплет протонов метиленовой группы при 4,0—4,2 м. д.

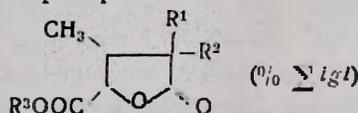
В ИК спектрах (ν , см^{-1}) имеются полосы поглощения при 1785—1795 (СО лакт.) и 1755 (СО сл. эфира). Кроме того, в спектрах соединений I—X при 1743—1745 отмечена полоса второй сложноэфирной группы, в спектрах 2-пропиниловых эфиров—поглощение при 3300—3005 (СН) и 2142 (С \equiv С), а в спектрах 2-бутиниловых эфиров имеется полоса слабой интенсивности при 2250—2255, характерная для валентных колебаний несимметрично двузамещенной тройной связи.

Распад лактонов под электронным ударом происходит по следующей схеме.

Масс-спектральный распад связан с элиминированием сравнительно малоустойчивыми молекулярными ионами (табл. 1), прежде всего, сложноэфирной группы из положения 5 (ион Φ_3) и в значительно меньшей степени—с потерей R^1 в виде олефина (перегруппировка Мак-Лафферти)—ион Φ_1 .

Таблица 1

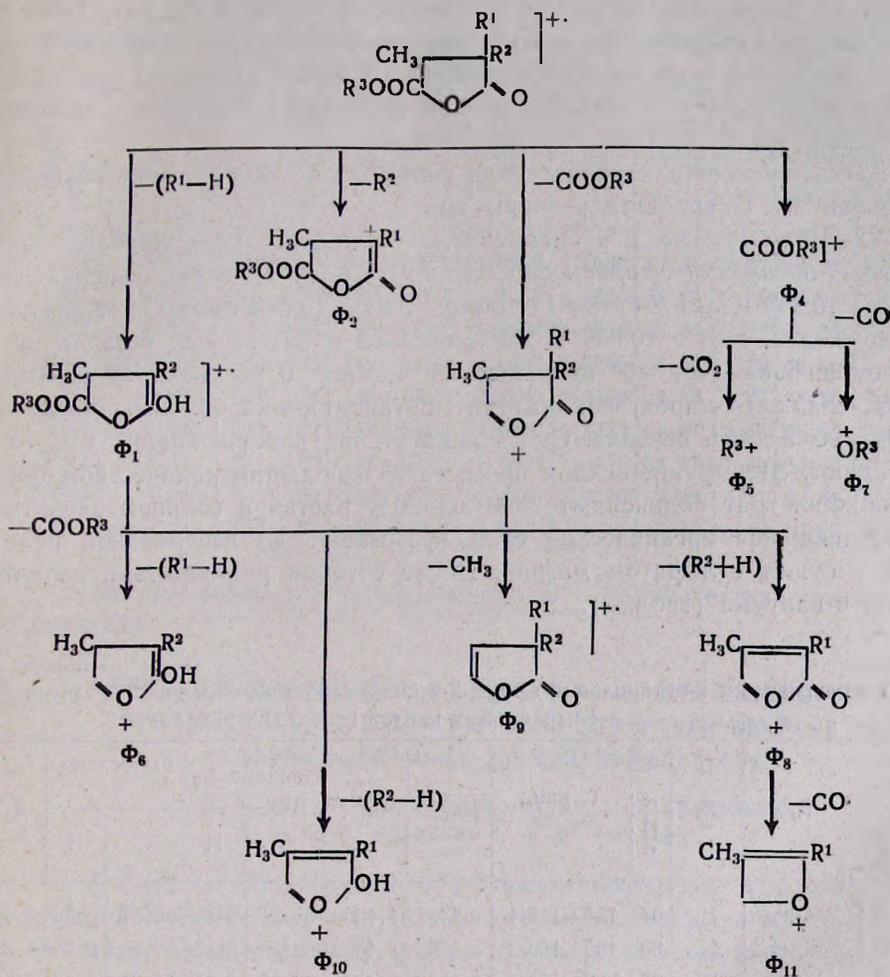
Интенсивности пиков характеристических ионов в масс-спектрах лактонов



R^1	R^2	R^3	W_m	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9	Φ_{10}	Φ_{11}
C_3H_7	H	$CH_2C\equiv CH$	0,7	3,7	—	16,5	0,4	5,6	2,4	10,2	—	3,0	—	—
C_2H_5	H	$CH_2C\equiv CCH_3$	3,5	1,0	—	18,9	0,8	5,1	1,7	1,7	—	0,2	—	—
C_3H_7	H	$CH_2C\equiv CCH_2$	2,8	3,5	—	18,5	0,3	6,9	1,3	1,3	—	0,9	—	—
C_2H_5	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CH$	—	1,4	0,9	6,8	—	5,8	1,3	2,0	10,2	—	2,7	5,8
C_3H_7	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CH$	0,5	2,5	1,2	6,8	1,1	4,0	0,3	4,1	7,2	0,6	2,9	1,2
C_2H_5	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CCH_2$	2,0	0,6	0,4	8,7	(6,6)	7,4	2,5	3,4	11,4	0,1	2,3	(6,6)
C_3H_7	$COOC_2H_5$	$CH_2C\equiv CCH_2$	2,0	1,0	0,5	6,9	0,5	8,9	0,3	1,6	8,3	0,4	2,8	4,2

Выброс молекулярным ионом карбэтоксильной группы имеет малое значение—интенсивность пика иона Φ_2 не превышает 1,2% от полного ионного тока. При образовании иона Φ_3 заряд частично остается на уходящей группе, что приводит к появлению всегда заметных пи-

кэв ионов Φ_4 , а из них-ионов Φ_5 и Φ_7 . Основной циклический ион далее распадается или с потерей олефина (ион Φ_6), метильной группы (Φ_9) или с выбросом карбэтоксигруппы с переносом атома водорода за счет перегруппировки на остающийся фрагмент (ион Φ_{10}) или на уходящую группу (ион Φ_8). Последний далее легко теряет молекулу CO (ион Φ_{11}). Важно, что суммарная интенсивность пиков ионов M, Φ_1 — Φ_{11} составляет, как правило, более 35—40%, что говорит о достаточной селективности распада.



где R^1 = алкил; $\text{R}^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}; \text{CH}_3$)

Следует отметить, что в процесс всего распада сохраняется гетероциклическая структура тетрагидрофурана и не наблюдаются потери из молекулярного иона молекул CO и CO₂. Это позволяет утверждать, что в молекулярном ионе положительный заряд локализован преимущественно на сложноэфирном гетероциклическом атоме кислорода, что и приводит к фрагментации, типичной для производных тетрагидрофурана [7—9].

Биологические испытания показали, что соединения III, VII, XII, XIII, XVI, XVIII, XIV проявляют антивирусную активность в отношении вирусов вакцины рабдо и пикорна, а соединение XII обнаружило также слабый противогрибковый эффект.

Экспериментальная часть

ИК спектры измерены на спектрофотометре UR-20 в CCl_4 или в вазелиновом масле. Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 , внутренний стандарт ТМС. Съемка масс-спектров осуществлена на приборе LKB-2091 (Швеция) при энергии ионизации 70 эВ с прямым вводом вещества в источник, с автоматической обработкой данных на ЭВМ.

ТСХ проводили на пластинках силуфола UV-254, элюент—бензол: диоксан 25 : 1, проявитель—пары йода.

2-Пропиниловые и 2-бутиниловые эфиры 2-алкил-2-карбэтокси-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот (I—X). К смеси содержащей 4,55 г (0,065 моля) 2-бутин-1-ола или 3,64 г (0,065 моля) пропаргилового спирта, 5,13 г (0,065 моля) пиридина в 35 мл абс. бензола при перемешивании при 30° прикапывают раствор 0,065 моля хлорангидрида 2-алкил-2-карбэтокси-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновой кислоты [5] в 30 мл абс. бензола. Смесь кипятят при перемешивании 6 ч, охлаждают, фильтруют, осадок промывают небольшим количеством бензола. Фильтрат подкисляют 2—3 мл 20% раствора соляной кислоты. Выделившийся органический слой промывают до нейтральной реакции и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2

2-Пропиниловые и 2-бутиниловые эфиры 2-алкил-2-карбэтокси-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот I—X

Соединение	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
							С	Н	С	Н	
I	C ₂ H ₅	H	67	158—160/4	1,1497	1,4650	59,31	6,41	59,57	6,38	0,40
II	C ₃ H ₇	H	66	155—156/2	1,1363	1,4690	60,53	6,85	60,81	6,75	0,38
III	C ₄ H ₉	H	63	152—153/4	1,1193	1,4680	62,14	7,31	61,93	7,09	0,36
IV	C ₅ H ₁₁	H	72	168—170/4	1,1055	4,4670	62,57	7,62	62,96	7,40	0,37
V	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	H	70	159—160/2	1,1036	1,4670	62,72	7,55	62,96	7,40	0,41
VI	C ₂ H ₅	CH ₃	56	170—174/3	1,1480	2,4730	60,79	6,64	60,81	6,75	0,40
VII	C ₃ H ₇	CH ₃	55	162—163/1	1,1300	1,4720	61,47	7,34	61,93	7,09	0,40
VIII	C ₄ H ₉	CH ₃	53	177/3	1,1211	1,4740	62,50	7,67	62,96	7,40	0,38
IX	C ₅ H ₁₁	CH ₃	81	189—190/5	1,1014	1,4720	63,87	7,71	63,90	7,69	0,37
X	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	73	170—171/1	1,0942	1,4700	63,67	7,79	63,90	7,69	0,42

2-Пропиниловые и 2-бутиниловые эфиры 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот XI—XIX. Смесь 0,065 моля 2-алкил-3-метил-

-4-бутанолид-4-карбоновой кислоты [5], 0,065 моля пропаргилового спирта или 2-бутин-1-ола, 1 г *n*-толуолсульфокислоты и 150 мл абс. бензола кипятят в аппарате Дина-Старка до полного прекращения выделения воды (10—12 ч). По окончании охлаждают, обрабатывают раствором карбоната натрия до pH 8, бензольный слой промывают 10—15 мл воды и сушат безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 3

Пропиновые и 2-бутиновые эфиры 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбоновых кислот (XI—XIX)

Соединение	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _н
							C	H	C	H	
XI	C ₃ H ₇	H	79	149—159/1	1,0955	1,4680	64,53	7,02	64,28	7,14	0,36
XII	C ₄ H ₉	H	68	145—146/2	1,0733	1,4670	65,49	7,55	65,65	7,56	0,34
XIII	C ₅ H ₁₁	H	80	148—149/2	1,0594	1,4670	66,38	7,87	66,66	7,93	0,38
XIV	<i>нзо</i> -C ₅ H ₁₁	H	86	141—142/1	1,0552	1,4645	66,44	7,79	66,66	7,93	0,35
XV	C ₂ H ₅	CH ₃	74	145—146/1	1,1045	1,4760	64,73	7,22	64,28	7,14	0,38
XVI	C ₃ H ₇	CH ₃	62	147—148/1	1,0819	1,4735	65,37	7,48	65,64	7,56	0,37
XVII	C ₄ H ₉	CH ₃	60	148—150/1	1,0620	1,4715	66,47	7,80	66,66	7,93	0,36
XVIII	C ₅ H ₁₁	CH ₃	69	162—163/3	1,0548	1,4720	67,48	8,47	67,66	8,27	0,35
XIX	<i>нзо</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	71	152—153/1	1,0520	1,4710	67,50	8,40	67,66	8,27	0,37

Авторы выражают благодарность Б. С. Субботину за съемку масс-спектров.

ՈՐՈՇ 2,3-ՏԵՂԱԿԱՎԱՍ 4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴ-4-ԿԱՐԲՈՆԱՔՐՈՒՆԵՆԻ ՊՐՈՊԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵՎ 2-ԲՈՒՏԻՆԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿՈ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ, Գ. Հ. ԴԱՆԱԳՈՒԼԻԱՆ, Ն. Գ. ԲԱԼԱՍՏԱՆԻԱՆ,
Է. Ռ. ԲԱԼԱՇԻԱՆ և Պ. Բ. ՏԵՐԵՆՏԵՎ

2-Ալկիլ-3-մեթիլ-4-բուտանոլիդ-4-կարբոնաթթուները և 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-3-մեթիլ-4-բուտանոլիդ-4-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդները փոխազդելով պրոպարգիլ ալիտի 2-բուտին-1-օլի հետ առաջացնում են համապատասխան պրոպիլիլային և 2-բուտիլիլային էսթերները:

Հետազոտված են սինթեզված շարքերի միացությունների ՊՄՌ, ԻԿ և մասս-սպեկտրները:

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF PROPYNILIC AND 2-BUTYNILIC ESTERS OF SOME 2,3-SUBSTITUTED-4-BUTANOLID-4-CARBOXYLIC ACIDS

M. G. ZALINIAN, G. H. DANAGULIAN, N. G. BALASSANIAN,
E. R. KALASHIAN and P. B. TERENTJEV

By interaction of 2-alkyl-3-methyl-4-butanolid-4-carboxylic acids and acid chloroanhydrides of 2-alkyl-2-carbethoxy-3-methyl-4-butanolid-

4-carboxylic acids with propargyl alcohol and 2-butyne-1-ol the corresponding propynilic and 2-butylnilic esters have been obtained. H-NMR, IR and mass-spectra of the synthesized compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Oettingen W. F., Garcia F. — J. Pharmacol., 1929, v. 36, p. 355.
2. Пат. 2. 993. 891 (1961), США—РЖХ, 1962, 19Л 137.
3. Genge D. E., Trivedi J. J. — J. Indian Chem. Soc., 1960, v, 37, № 8, p. 428.
4. Дэйсон Г., Мей П. — Химия синтетических лекарственных веществ. М., «Мир», 1964, с. 257.
5. Арутюнян В. С., Ростомян Л. О., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 11, с. 958.
6. Габриелян С. М., Ростомян Л. О., Хачикян А. Г., Залинян М. Г., Мардоян М. К. — Сб. «Химия и химическая технология», вып. 2. Ереван, ЕГУ, 1983, с. 112.
7. Millard B. J. — OMS, 1968, v, 1, p. 279.
8. Honkanen E., Moisio T., Karvonen P. — Acta chem. Scand., 1965, v, 19, p. 370.
9. Mc. Fadden W. H., Day E. A., Diamond M. J. — Anal. Chem., 1965, v, 37, p. 89.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 288—292 (1988 г.)

УДК 547.491+781.3.07+541.11

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-СИММ-ТРИАЗИНИЛАРИЛСУЛЬФАМИДОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН, А. Г. АКОПЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

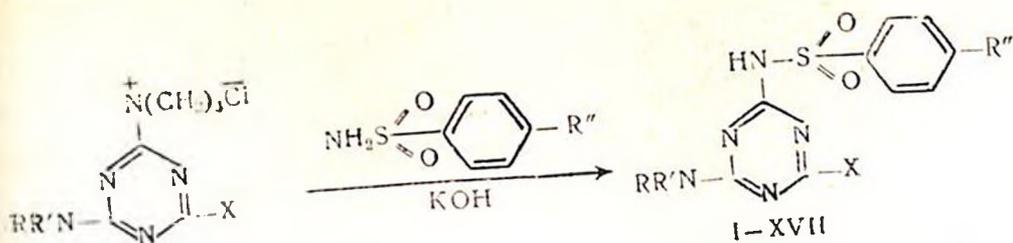
Синтезированы N-симм-триазиниларилсульфамиды и изучено их взаимодействие с дихлорэтаном.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

N-симм-Триазиниларилсульфамиды, будучи NH-кислотами, явились бы удобными объектами для введения в их состав 2-хлорэтильной группы, что дало бы возможность изучения на примере полученных при этом N-2-хлорэтил-N-симм-триазиниларилсульфамидов реакции перегруппировки-циклизации [1, 2].

Некоторые N-симм-триазиниларилсульфамиды описаны в литературе [3]. Синтез таких сульфамидов основан на взаимодействии хлористого цианура с N-натрийарилсульфамидом. Располагая этими данными, мы все же сочли более целесообразным синтезировать указанные соединения из легко получающихся монохлор-симм-триазинов, содержащих различные заместители, предварительно превращая их в четвертичные триметиламмониевые соли. Последние применялись нами ранее для получения новых производных симм-триазина реакцией с различными нуклеофилами [4—6].

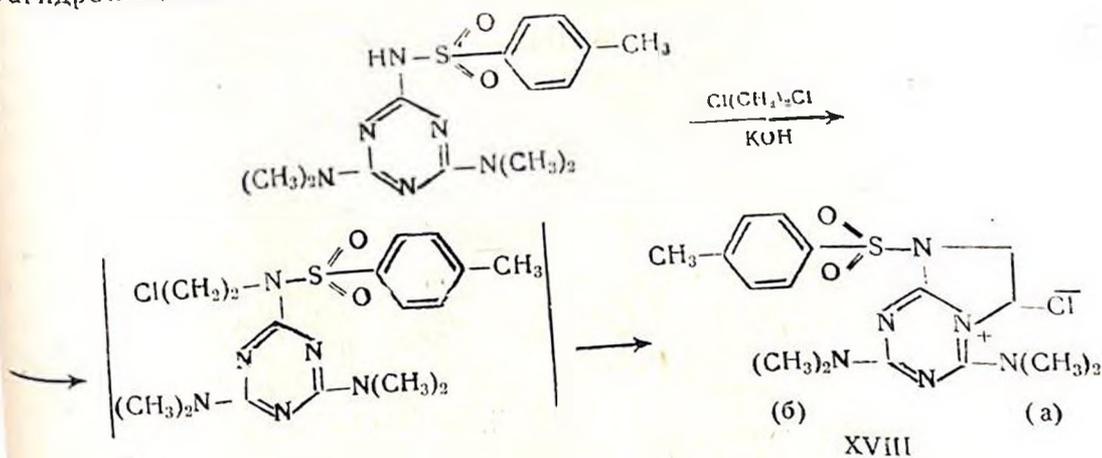
В настоящей работе изучено взаимодействие указанных солей арилсульфамидами в присутствии щелочи.



$R'' = \text{CH}_3$ (I-VI). NH_2 (VII-XII). Cl (XIII-XVII).
 I, VIII, XIII. $R=R'=\text{CH}_3$, $X=\text{OCH}_3$; II, IX, XIV. $R=R'=\text{CH}_3$; $X=\text{SCH}_3$;
 III. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{OCH}_3$; IV. $R=\text{H}$. $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{SCH}_3$;
 V, X, XV. $R=R'=\text{CH}_3$, $X=\text{N}(\text{CH}_3)_2$; VI, XI, XVI. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{NHC}_2\text{H}_5$;
 VII, XII, XVII. $R=\text{H}$. $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{iso-NHC}_3\text{H}_7$.

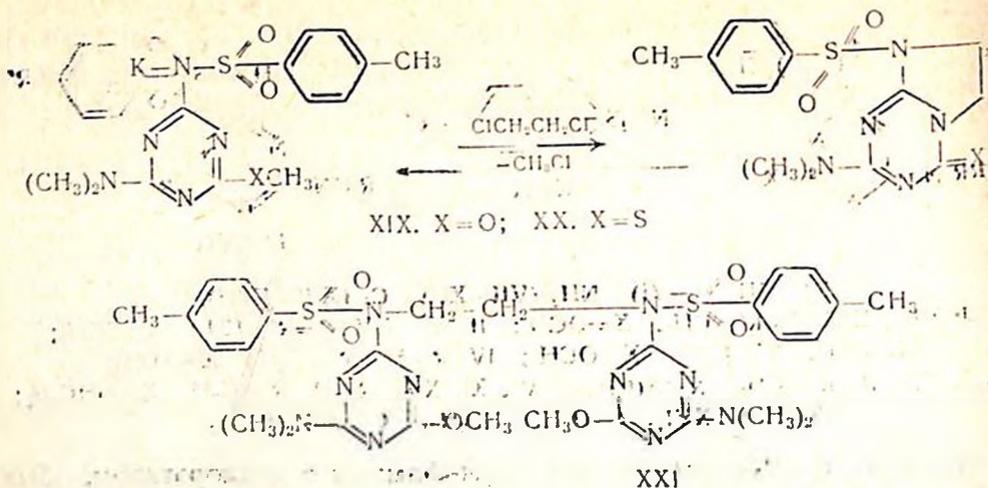
Найдено, что *N*-симм-триазинилсульфамиды с дихлорэтаном, обычно берущимся в избытке, в зависимости от природы заместителей симм-триазинового кольца реагируют по-разному.

Так, 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-*n*-толуолсульфамид в присутствии едкого кали с дихлорэтаном, по-видимому, через промежуточное 2-хлорэтилпроизводное образует хлористый сульфонтетрагидроимидазо-симм-триазиний.



Образующаяся таким образом соль при нагревании до 140° не претерпевает каких-либо изменений, в частности, элиминирования хлористого метила или образования *N*-2-хлорэтилпроизводного, как это имеет место при аналогичных реакциях перегруппировки-циклизации 2-хлорэтоксисимм-триазинов [1, 2].

Интересно отметить, что если 2-диметиламино-4-метилтиопроизводное в аналогичных условиях реагирует с дихлорэтаном в соотношении 1:1 и в результате элиминирования хлористого метила образует только 2-диметиламино-4-тион-8-*n*-толуолсульфон-4,5,6,7-тетрагидроимидазо[3, 2-а]-симм-триазин (XX), то в случае 2-диметиламино-4-метоксипроизводного в результате взаимодействия исходных реагентов в соотношениях 1:1 и 1:2, наряду с 2-диметиламино-4-оксо-8-*n*-толуолсульфон-4,5,6,7-тетрагидроимидазо[3,2-а]-симм-триaziном (XIX) образуется также бис-продукт XXI.



Строение полученных соединений доказано данными ПМР и масс-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Спектры сняты на приборе «Varian T-60» в растворе CDCl_3 , внутр. эталон—ТМС, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 30 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявляли 2% $\text{AgNO}_3 + \text{БФС} + 4\%$ лимонной кислоты.

N-симм-Триазиниларилсульфамиды I—XVII (табл. 1). К суспензии 0,1 моля калиевой соли арилсульфамида, полученной из 0,1 мол. арилсульфамида и 6,6 г (0,3 моля) 84% едкого кали в 50 мл сухого ацетона, прибавляют 0,1 моля соответствующего хлористого симм-триазинилтриметиламмония и смесь перемешивают при 25—30° 24 ч. Фильтруют KCl, ацетон упаривают, осадок обрабатывают водой. Соединения I—XVII фильтруют и сушат на воздухе. Выходы физико-химические константы приведены в таблице. Смешанные пары с известными в литературе образцами [1, 2] не дают депрессии т. пл.

Хлористый п-толуолсульфонтетрагидроимидазо-симм-триазинил XVIII. К 1,8 г (0,005 моля), калиевой соли 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-*p*-толуолсульфамида в 10 мл диметилформамида (ДМФА) прибавляют 4 г (0,04 моля) дихлорэтана и смесь нагревают при 100° 2 ч. Отгоняют ДМФ и избыток дихлорэтана в вакууме, остаток обрабатывают ацетоном и фильтруют KCl. После упаривания растворителя от фильтрата получают 1,5 г (75%) соединения XVIII с т. пл. 136—138°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,4 (3H, с. CH_3 аром.), 3,08 и 3,12 [по 3 с. с. N(CH_3)₂ (б)], 3,30 [6H, с. N(CH_3)₂ (а)], 4,35 (2H, т. NCH₂), 5,1 (2H, т. NCH₂), 7,30 и 7,85 (4H, м. 4H аром.). Найдено %: Cl 9,5, N 21,30; S 8,43. M^+ 393. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: Cl 8,9, N 21,07; S 8,03. M 398,91. R_f 0,40 (ацетон-вода, 5:1).

Соединения I—XVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
I	93	188—189	0,42	22,04	10,28	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ SO ₃	21,67	9,90
II	79	165—167	0,48	20,34	19,19	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ S ₂ O ₂	20,65	18,87
III	63	133—135	0,40	21,36	9,70	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ SO ₃	21,67	9,90
IV	65	130—132	0,42	20,90	18,50	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ S ₂ O ₂	20,64	18,87
V	70	166—167	0,34	25,23	9,81	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ SO ₂	25,00	9,52
VI	66	195—197	0,39	25,26	9,80	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ SO ₂	25,00	9,52
VII	48	255—256	0,43	23,73	9,60	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	24,00	9,14
VIII	52	178—180	0,33	25,74	10,20	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₃ S	26,92	9,87
IX	53	109—110	0,43	24,96	18,57	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₂ S ₂	24,70	18,82
X	45	208—210	0,35	29,57	9,26	C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₂ S	29,08	9,50
XI	67	241—243	0,39	28,96	9,83	C ₁₃ H ₁₉ N ₇ O ₂ S	29,08	9,50
XII	40	233—235	0,45	28,24	9,48	C ₁₄ H ₂₁ N ₇ O ₂ S	27,92	9,11
XIII	62	190—192	0,40	20,64	9,29	C ₁₂ H ₁₄ ClN ₅ O ₃ S	20,38	9,32
XIV	72	80—82	0,34	19,30	18,20	C ₁₂ H ₁₄ ClN ₅ O ₂ S ₂	19,47	17,80
XV	57	148—150	0,36	23,22	8,42	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₂ S	23,56	8,98
XVI	45	170—172	0,45	23,31	8,52	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₆ O ₂ S	23,56	8,98
XVII	67	255—256	0,50	22,39	9,00	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₆ O ₂ S	22,67	8,63

Соединения XIX, XXI. К 3 г (0,01 моля) калиевой соли соединения I в 20 мл ДМФА прибавляют 8 г (0,08 моля) дихлорэтана и смесь нагревают при 105° 4 ч. Фильтруют, от фильтрата в вакууме отгоняют ДМФА и избыток дихлорэтана, остаток обрабатывают эфиром и фильтруют. Осадок обрабатывают водой и отсасывают соединение XIX. Выход 0,9 г (30%), т. разл. 218—220°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,4 (3H, с, CH₃ аром), 3,05 и 3,12 [по 3H, с, с, N(CH₃)₂], 4,0 (4H, с, CH₂—CH₂), 7,2 и 7,7 (4H, м, 4H аром). Найдено %: N 21,00; S 9,12; M⁺ [M—SO₂] 271. C₁₄H₁₇N₅O₃S. Вычислено %: N 20,89; S 9,55. M 335,89. После упаривания эфира отделяют 0,9 г (30%) соединения XXI, с т. пл. 93—95°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,33 (6H, с, CH₃ аром), 3,00 [12H, с, N(CH₃)₂], 3,53 (4H, с, CH₂—CH₂), 3,73 (6H, с, OCH₃), 7,03 и 7,7 (8H, м, H аром). Найдено %: N 20,90; S 9,18. C₂₃H₃₆N₁₀O₆S₂. Вычислено %: N 20,83; S 9,52.

Соединение XX. (X=S). К суспензии 3,75 г (0,01 моля) калиевой соли соединения II в 15 мл ДМФА прибавляют 8 г (0,08 моля) дихлорэтана и смесь нагревают при 105° 4 ч. Фильтруют, от фильтрата в вакууме отгоняют ДМФА и избыток дихлорэтана, остаток обрабатывают эфиром и снова фильтруют. Получают 2,25 г (68%) соединения XX с т. разл. 210—212°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,4 (3H, с, CH₃ аром), 3,05 и 3,10 [по 3H, с, с, N(CH₃)₂], 3,98 (4H, с, CH₂CH₂), 7,05—7,9 (4H, м, арил). Найдено %: N 19,53; S 18,00; M⁺ [M—SO₂] 287. Вычислено %: N 19,94; S 18,23; M 351,46.

Սինթեզված են N-սիմ-տրիազինիլսոուլֆամիդները և ուսումնասիրված է նրանց փոխազդեցությունը դիբրոմէթանի հետ:

THE NEW DERIVATIVES OF N-SIMM-TRIAZINYL SULFAMIDES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN, A. G. HAKOPIAN and K. A. ELIAZIAN

N-Simm-triazinyl sulfamides have been synthesized and their interactions with dichloroethane have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. — ХГС, 1980, № 11, с. 1558.
2. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т. А., Саакян С. М. — ХГС, 1981, № 12, с. 1689.
3. Hostzer W. — Monatsh., 1952, у. 13, р. 1055; С. А. 1963.
4. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.
5. Довлатян В. В., Элиазян К. А. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 4, с. 354.
6. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 26, № 3, с. 238.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 292—295 (1993 г.)

УДК 547.787.1+632.938

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ОКСАЗОЛИДИНА

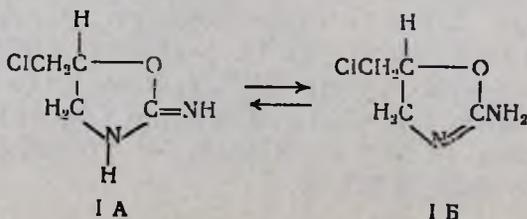
В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

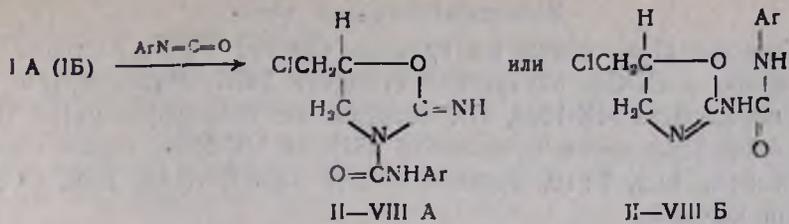
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучено взаимодействие 2-амино-5-хлорметил оксазолила с арилизоцианатами.
Табл. 2, библи. ссылок 1.

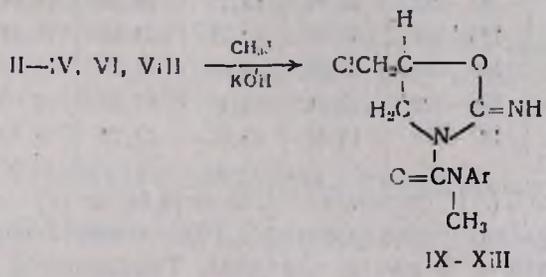
Известно, что при взаимодействии цианамиды с эпихлоргидрином образуется 2-амино-5-хлорметил оксазолин (IБ), которому приписывается также таутомерная форма IА [1]. При взаимодействии арилизоцианата с указанным оксазолином можно было ожидать образования двух типов замещенных мочевины (А и Б).





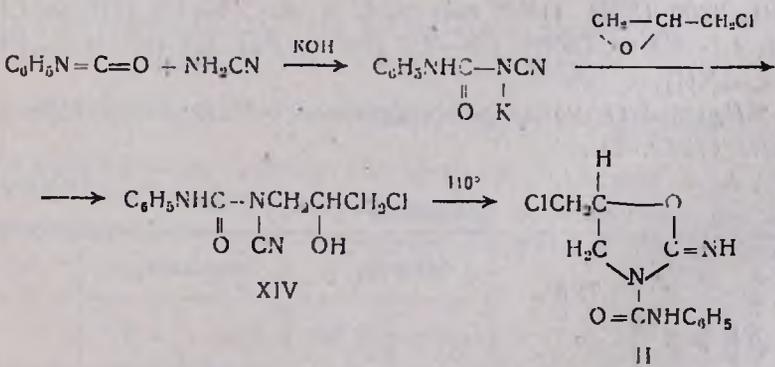
Ar = C₆H₅ (II), 3-ClC₆H₄ (III), 4-ClC₆H₄ (IV), 3,4-Cl₂C₆H₃ (V), 2-CH₃C₆H₄ (VI), 3-CH₃C₆H₄ (VII), 4-CH₃C₆H₄ (VIII).

Реакция 2-имино-5-хлорметиллоксазолина с арилизоцианатами протекает гладко в среде бензола в присутствии каталитических количеств пиридина при комнатной температуре. Для уточнения строения синтезированных мочевины было осуществлено их метилирование. Можно было предположить, что при наличии структур II-VIII A будет метилироваться только одна NH-группа, а в случае II-VIII Б—две NH-группы. Оказалось, что в результате реакции образуются монометилпроизводные, что говорит в пользу структур A.



Ar = C₆H₅ (II, IX), 3-ClC₆H₄ (III, X), 4-ClC₆H₄ (IV, XI), 2-CH₃C₆H₄ (VI, XII), 3-CH₃C₆H₄ (VII, XIII).

Окончательный выбор между структурами A и Б однозначно был сделан встречным синтезом соединения II A по схеме:



Соединение II A оказалось идентичным полученному из 2-амино-5-хлорметиллоксазолина.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60», растворители—ацетон—D₆ и CCl₄, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303, ИК спектры—на спектрофотометре UR-20. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан 1:1, 1:2, 7:10, проявление 2% AgNO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

2-Имино-3-арилкарбонамидо-5-хлорметилоксазолидины II—VIII (табл. 1).

Таблица 1

Соединения II—VIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
			Cl	N	Cl	N	
II	88	171—172	14,41	16,91	14,00	16,56	0,53
III	86	156—158	24,75	14,65	24,65	14,58	0,41
IV	97	191—192	25,00	14,12	24,65	14,58	0,42
V	56	173—174	33,60	13,27	33,02	13,02	0,38
VI	87	165—167	13,59	16,02	13,27	15,70	0,47
VII	80	106—102	12,84	15,47	13,27	15,70	0,40
VIII	84	187—188	13,52	15,91	13,27	15,70	0,43

Соединение II. К суспензии 1,35 г (0,01 моля) соединения I в 20 мл абс. бензола прибавляют 1,2 г (0,01 моля) свежеперегнанного фенилизоцианата и 3 капли пиридина. Реакционную смесь кипятят 10 мин с обратным холодильником и оставляют на ночь. Фильтруют, осадок промывают абс. эфиром и получают 2,2 г (87%) соединения II, т. пл. 171—172°, R_f 0,53 (ацетон-гексан 1:1). Найдено %: Cl 16,91; N 14,41. C₁₁H₁₂ClN₃O₂. Вычислено %: Cl 16,56; N 14,00. ИК спектр; ν , см⁻¹: 1060, 1115, 1200 (COC), 1540, 1590 (C=C), 1640 (C=O), 1690 (C=N), 3300 (NH). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,5—4,1 (4H, м, CH₂Cl и CH₂N), 4,7 (1H, м, OCH), 6,8—7,6 (5H, м. Ph), 6,4 (1H, м. с., NH), 9,1 (1H, с, =NH).

2-Имино-3-(N-метиларилкарбонамидо)-5-хлорметилоксазолидины IX—XIII (табл. 2).

Таблица 2

Соединения IX—XIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
			Cl	N	Cl	N	
IX	75	105—107	13,27	15,70	13,80	16,32	0,47
X	90	80—82	23,75	14,26	23,50	13,90	0,38
XI	86	83—85	23,17	13,64	23,50	13,90	0,40
XII	64	67—69	12,34	14,82	12,61	14,92	5,36
XIII	70	58—60	12,40	15,27	12,61	14,92	0,39

Соединение IX ($Ar=C_6H_5$). К суспензии 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 20 мл ацетона прибавляют 2,5 г (0,01 моля) соединения II и перемешивают до образования соли. Приливают 2,0 г (0,012 моля) йодистого метила и после 2-часового перемешивания при 20° оставляют на ночь. Отгоняют ацетон, остаток обрабатывают водой и отсасывают соединение IX. Выход 2,0 г (75%), т. пл. 105—107°, R_f 0,47 (ацетон-гексан 7:10). Найдено %: Cl 13,67; N 16,03. M^+ 267. $C_{12}H_{14}ClN_3O_2$. Вычислено %: Cl 13,80; N 16,32. M 267. ИК спектр, ν (cm^{-1}): 1560, 1595 (C=C) 1660, (C=O), 1690 (C=NH). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,96 и 3,22 (3H, с. NCH_3), 3,6—4,5 (4H, м, $ClCH_2$ и NCH_2), 5,0 (1H, м, OCH), 6,8—7,6 (5H, м, Ph), 11,7 и 12,1 (1H, NH).

N-Циан-N-(β -гидрокси- γ -хлорпропил)-N'-фенилмочевина (XIV). К 1,9 г (0,01 моля) N-кали-N-циан-N'-фенилмочевинаты в 5 мл воды прибавляют 0,93 г (0,01 моля) эпихлоргидрина и смесь перемешивают при 20—25° 12 ч. Осадок фильтруют и получают 1,8 г (70%) соединения XIV с т. пл. 87—88° (растворение в эфире и выпаривание фильтрата), R_f 0,45 (ацетон-гексан 1:2). Найдено %: Cl 14,34; N 17,00. $C_{11}H_{12}ClN_3O_2$. Вычислено %: Cl 14,00; N 16,56.

Циклизация соединения XIV в II. 1,25 г (0,005 моля) соединения XIV нагревают при 110° 15 мин. Массу обрабатывают эфиром, фильтруют и получают 1,13 г (90%) соединения II, т. пл. 170—171°.

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ՕՔՍԱԶՈՒԴԻՆԻ ՏԵՂԱԿԱՆՎԱԾ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԲԻ ՎՐԱ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Է. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-ամինա-5-քլորմեթիլօքսազոլինի և արիլիզոցիանատների փոխազդեցությունը: Ինչպես սպեկտրալ անալիզով, այնպես էլ հանդիպակաց սինթեզի ճանապարհով հաստատված է ստացված միացությունների կառուցվածքը

SYNTHESIS ON THE BASIS OF SUBSTITUTED DERIVATIVES OF OXAZOLIDINE

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and E. A. KAZARIAN

The interaction of 2-amino-5-chloromethyl-oxazoline with arylisocyanates has been studied. The structure of thus obtained compounds has been established spectral analysis as well as by independent synthesis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пакен А. М. — Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., Госхимиздат, 1962, с. 262.

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА МЕЛОМ

С. М. АЙРАПЕТЯН, А. Ф. АМБАРЦУМЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН,
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VII 1986

Исследовано полимеризационное наполнение полихлоропрена мелом в присутствии бинарной эмульгирующей системы поливиниловый спирт—канифолевое мыло. Показано, что составы «садовой» и «латексной» частей композита, распределение мела и полимера в них, а также конверсия зависят от концентрации поливинилового спирта, влияющей, предположительно, на вклад конкурирующих механизмов полимеризации.

Рис. 3, библиографические ссылки 6.

Резиновые смеси, помимо каучука, содержат различные ингредиенты, в том числе, как правило, в наибольшем количестве, наполнители. Наполнители вводятся в каучук в смесителях или на вальцах, однако могут смешиваться с каучуком также по ходу его образования. Полимеризационное наполнение позволяет осуществить в одну стадию два процесса—полимеризацию и наполнение и обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимере. Настоящая статья посвящена закономерностям полимеризационного наполнения полихлоропрена мелом.

Наиболее технологичным методом полимеризации хлоропрена является эмульсионная, при этом она исследована достаточно подробно [1] и естественно, что изучение полимеризационного наполнения полихлоропрена мы начали с известных оптимальных рецептур для эмульсионной полимеризации, использующих эмульгирующие системы на основе алкилсульфонатов (в нашем случае, Е-30) и канифолевого мыла. Однако предварительные исследования показали, что классические рецептуры эмульсионной полимеризации хлоропрена не годятся для осуществления полимеризационного наполнения полихлоропрена мелом: полимер в основном формируется не в зоне поверхности наполнителя, вследствие чего система крайне нестабильна и легко расслаивается. О том, что полимеризация протекает не в зоне поверхности мела, свидетельствует также тот факт, что качество полимерного покрытия резко зависит от режима коагуляции реакционной системы. Наполнитель неравномерно распределен, покрыт полимерной «шубой» и частично вымывается из готового продукта. Аналогичные закономерности получены также другими исследователями, изучавшими процесс полимеризационного наполнения полистирола мелом в системе эмульсионной полимеризации с использованием ионогенного эмульгатора Е-30 и канифолевого мыла [2]. Это, очевидно, связано с хемосорбцией части анионо-

активного эмульгатора Е-30 на основную поверхность карбоната кальция [3] и образованием на меле плотных тонких оболочек ПАВ с внешней органической поверхностью, что приводит к ухудшению совместности наполнителя со стабилизированными тем же, но противоположно ориентированным ПАВ полимер-мономерными частицами с гидрофильной поверхностью. По нашему мнению, применение дифильных ПАВ (как поногенных, так и неионогенных) с противоположно ориентированными молекулами при их концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), когда эмульгируются частицы мономера и наполнителя, должно приводить к расслоению системы.

На основании вышеизложенного была изучена возможность замены Е-30 на неионогенное ПАВ—поливиниловый спирт, т. е. осуществления процесса полимеризационного наполнения полихлоропрена мелом в присутствии смеси неионогенного (поливиниловый спирт) и поногенного (канифолевое мыло) эмульгаторов.

При проведении процесса в присутствии смеси эмульгаторов также наблюдается расслоение реакционной смеси на две части, условно обозначенные как «осадочная» и «латексная» части. Однако в данном случае «осадочная» часть представляет собой не просто мел, а дисперсный порошок (с диаметром частиц 1 мк), в котором частицы мела достаточно прочно капсулированы полимерной матрицей, вследствие чего они не вымываются из композита. «Латексная» часть по внешнему виду представляет собой обычный устойчивый латекс полихлоропрена, хотя она также содержит в себе определенное количество мела. Эти части практически легко делимы, и мы анализировали их по составу в отдельности.

Как показали исследования, с увеличением концентрации поливинилового спирта в водном растворе процентное содержание мела в композите, составляющем «осадочную» часть, проходит через минимум, в то время как в «латексной» части—через максимум (рис. 1). При $[ПВС] = 1,2—1,3$ масс. % содержание мела в обеих частях наполненного каучука максимально приближаются.

Следует отметить, что такая же картина наблюдается и для распределения абсолютных количеств мела в обеих частях системы в зависимости от концентрации поливинилового спирта. Как для «осадочной», так и для «латексной» частей кривые распределения наполнителя имеют аналогичные экстремальные зависимости, однако вид кривых и значения концентраций поливинилового спирта, которым соответствуют экстремумы, отличаются (рис. 2).

Распределение наполнителя в системе должно быть обусловлено его агрегативной и, как следствие этого, седиментационной устойчивостью, которая зависит от степени покрытия поверхности мела поливиниловым спиртом. Известно, что с увеличением концентрации поливинилового спирта количество адсорбированного на меле ПАВ проходит через максимум и уменьшается, т. е. над силами адсорбции начинают превалировать силы межмолекулярного взаимодействия макромолекул в растворе [4]. Этим можно объяснить наблюдаемый харак-

тер распределения мела в «осадочной» и «латексной» частях системы. Наибольшая седиментационная устойчивость мела в исследованных условиях проявляется при концентрациях ПВС=1,6 масс. %. Логично предположить, что максимум адсорбции поливинилового спирта на мел в условиях полимеризационного наполнения проявляется именно при этой концентрации ПАВ. Однако максимум адсорбции, по данным работы [4], проявляется при значительно более низких концентрациях поливинилового спирта. Условия исследования зависимости адсорбции поливинилового спирта на мел от его концентрации и условия полимеризационного наполнения, естественно, неодинаковы. Наличие углеводородной фазы (хлоропрена) обуславливает расходование поливинилового спирта на ее эмульгирование. Кроме того, в исследованных системах основность среды регулируется щелочью (рН 9), наличие которой приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия макромолекул поливинилового спирта. Оба фактора должны приводить к смещению максимума адсорбции поливинилового спирта на мел к более высоким значениям его содержания в полимеризационной массе, при сохранении общих закономерностей.

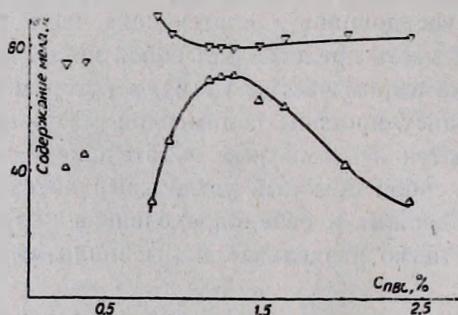


Рис. 1. Зависимость содержания мела в «осадочной» (○) и «латексной» (△) частях композита от концентрации поливинилового спирта в полимеризационной массе.

Как было отмечено выше, экстремальное относительное (процентное в композите, рис. 1) и абсолютное (рис. 2) содержание мела в «латексной» и «осадочной» частях проявляется при несколько отличающихся значениях концентрации поливинилового спирта, а именно, при 1,2—1,3 масс. % в первом и 1,6 масс. % во втором случаях. Это обусловлено неравномерностью распределения абсолютных количеств полимера в указанных частях системы, с одной стороны, и непостоянством конверсии при изменении концентрации поливинилового спирта, с другой (рис. 3). Общий выход полимера в зависимости от концентрации поливинилового спирта (следовательно, от соотношения поливиниловый спирт: канифолевое мыло) проходит через минимум, по всей вероятности, как результат адекватной зависимости скорости полимеризации, зависящей, по литературным данным [5], для хлоропрена от соотношения ионогенного и неионогенного компонентов бинарной эмульгирующей системы.

Известно, что молекулы поливинилового спирта сорбируются на поверхности мела отдельными сегментами цепи [6] и могут образовать

вать так называемые «петельные» структуры. В «петлях» поливинилового спирта может локализоваться мономер и, вследствие этого, часть хлоропрена полимеризуется непосредственно на поверхности частиц мела. Вероятно, композит, составляющий «осадочную» часть, образуется практически таким механизмом.

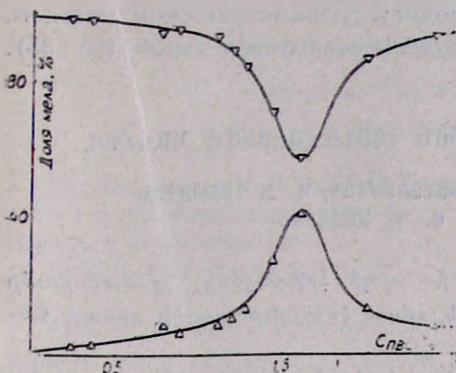


Рис. 2. Распределение абсолютных количеств мела в «осадочной» (▽) и «латексной» (△) частях системы в зависимости от концентрации поливинилового спирта.

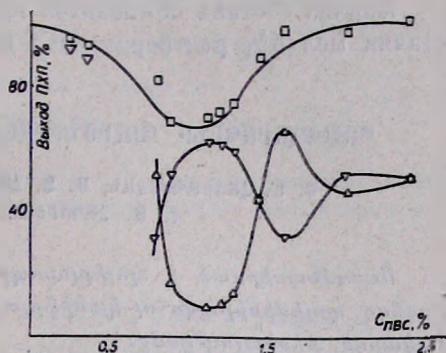


Рис. 3. Влияние концентрации поливинилового спирта на общую конверсию (□) и на распределение полихлоропрена в «осадочной» (▽) и «латексной» (△) частях композита.

В коагулированной «латексной» части композита заметны участки ненаполненного каучука. По-видимому, в «латексной» части полимеризация протекает как на поверхности наполнителя (благодаря сорбции поливинилового спирта), так и в частицах, стабилизированных смесью ионогенного и неионогенного ПАВ, не связанных с мелом.

Таким образом, можно предположить, что полимеризация хлоропрена в исследованной системе протекает по разным механизмам: в «осадочной» части в зоне локализованного на поверхности мела мономера, а в «латексной» — наряду с первым, за счет полимеризации по эмульсионному механизму.

Экспериментальная часть

В реактор, термостатированный при $40 \pm 0,5^\circ$, загружали деаэрированный азотом водный раствор поливинилового спирта и КОН (рН 9—10), при барботаже азотом диспергировали в нем 22,5 г мела (природный, обогащенный), добавляли углеводородную фазу, состоящую из раствора 0,18 г дипроксида и 0,45 г канифоли в 8,63 г свежеперегнанного хлоропрена (т. кип. $54,5$ при 680 Торр), перемешивали в течение 30 мин, после чего подавали раствор 0,45 г персульфата калия в 25 мл воды и 10 мл 23% раствора аммиака. Полимеризацию проводили в течение 4,5 ч под азотной подушкой. По завершении процесса, полимеризационную массу стабилизировали 2 мл бензолного раствора НГ-22/46 концентрации 200 г/л, охлаждали до 20° , декантацией отделяли «латексную» часть, «осадочную» часть промывали водой и водный слой объединяли с «латексной» частью, которую коагулировали

добавлением метанола (при высоких концентрациях поливинилового спирта для полной коагуляции «латексной» части после добавления метанола приходилось 2—3 раза повторять цикл нагрев-охлаждение смеси). «Осадочную» и «латексную» части композита фильтровали, промывали водой для удаления остатков эмульгаторов и сушили при 40° и 12 Торр до постоянной массы.

Анализ состава композитов проводили гравиметрическим методом, удаляя мел 5% раствором HCl в водно-метанольной смеси (65 : 35).

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՓԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԼՅՈՆԱՎՈՐՈՒՄԸ ԿԱՎՃՈՎ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ֆ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ
Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի պոլիմերիզացիոն լցոնավորումը կավճով պոլիվինիլալկոհոլ-կանիֆոլային օճառ էմուլգատորային բինար համակարգի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ստացվող կոմպոզիտի «նստվածքային և լատեքսային» մասերի բաղադրությունները, կավճի և պոլիմերի բաշխումը այդ մասերում, ինչպես նաև մոնոմերի կոնվերսիան կախված են պոլիվինիլալկոհոլի կոնցենտրացիայից, որն, ըստ երևույթին, ազդում է պոլիմերիզացիայի մրր-ցակցող մեխանիզմների ներդրման վրա:

THE IMPREGNATION OF POLYCHLOROPRENE WITH CHALK:

S. M. HAYRAPETIAN, A. F. HAMBARTSUMIAN, V. H. DANIELIAN,
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The impregnation of polychloroprene with chalk in the presence of poly(vinylalcohol)-colophony soap binar emulsifying system has been studied. It has been shown that the constitutions of the „sedimentary“ and the „latex“ parts of the composition, polymer and chalk distributions in each of them, as well as a conversion depend on poly(vinylalcohol) concentration, influencing, presumably, on the contribution of competitive-polymerization mechanisms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бадасян Г. Б., Рахманькова Т. Н. — Основы технологии и синтеза хлоропренового каучука. М., Химия, 1971, с. 97.
2. Иванов А. А., Горячева Г. К., Варгасова Н. А., Норская О. В., Романович Ю. К., Праведников А. Н. — ЖПХ, 1985, т. 58, № 3, с. 719.
3. Толстая С. Н., Шабанова С. А. — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, с. 17.
4. Ильичев И. Е., Нечаев А. Ф., Паус К. Ф. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1985, т. 28, №4, с. 116.
5. Малюкова Е. Б., Крайнов А. А., Грицкова И. А. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1973, т. 16, № 3, с. 451.
6. Капиллярная химия. Под. ред. Тамару К. — М., Мир, 1983, с. 226.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДА ПОЛИХЛОРОПРОЕНА С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Г. Е. ЕСАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 1986

Исследована реакция эпоксида полихлоропрена и 2-хлор-2-метил-3-бензилоксирана с *o*-фенилендиамином. Разработан новый способ получения полидигидрохиноксалинов и полихиноксалинов.

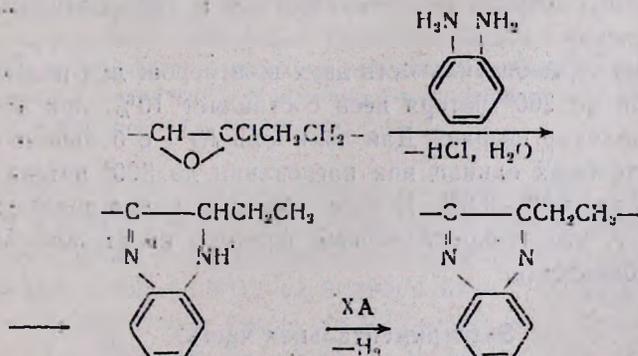
Табл. 1, Сибл. ссылок 6.

Известно, что полихиноксалины являются термостабильными соединениями [1]. Они получают в основном поликонденсацией *бис-α*-дикетонов с *бис-α*-(*O*)-диаминами [1—3]. Поликонденсацию проводят сначала при температуре от -10 до 250° , а затем в вакууме при 375 — 400° . Получение полихиноксалинов является трудоемким процессом, а исходные вещества труднодоступны.

В данной работе впервые исследовано взаимодействие *o*-фенилендиамина (представителя α -(*O*)-диаминов) с такими хлороксиранами, как эпоксид полихлоропрена (ЭПХП) и 2-хлор-2-метил-3-бензилоксиран.

При взаимодействии ЭПХП с *o*-фенилендиамином в инертной атмосфере (азот, аргон) хлороксирановые группы превращаются в дигидрохиноксалиновые единицы.

При проведении реакции в воздушной атмосфере или при нагревании полимера, полученного в инертной атмосфере с хлоранилом (ХА) содержащиеся в нем дигидрохиноксалиновые единицы превращаются в хиноксалиновые.

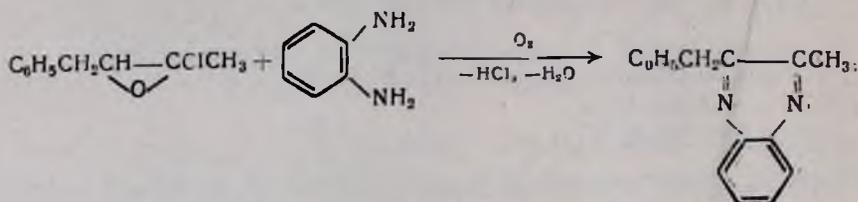


Для проведения реакции используют полимеры, содержащие от 20 до 97 мол. % хлороксирановых единиц.

В ИК спектрах полимеров, полученных взаимодействием ЭПХП с *o*-фенилендиамином, имеются поглощения ароматической C—N связи,

ароматического кольца (3060—3070, 1600—1625, 1490—1500), алифатической С—Н связи (2880, 2930—2970), а также слабые поглощения при 1660—1670 и 760—770 см^{-1} . В спектре полимера, полученного в инертной атмосфере, кроме вышеуказанных поглощений, наблюдаются также слабое поглощение N—H связи при 3200—3700 и более сильное поглощение при 1660—1670 см^{-1} , вероятно, С=N группировки.

С целью подтверждения получения хиноксалинового кольца нами исследовано взаимодействие 2-хлор-2-метил-3-бензилоксирана с *o*-фенилендиамином в атмосфере воздуха и получен известный в литературе 2-метил-3-бензилхиноксалин [4].



Взаимодействие ЭПХП с *o*-фенилендиамином проведено в бензоле или в смеси бензола с хлороформом (табл.). Из данных таблицы следует, что в течение 28 ч и более процент превращения хлороксирановых единиц в хиноксалиновые не зависит от среды, а скорость реакции по истечении 28 ч нагревания сильно уменьшается. При проведении реакции в бензоле в присутствии фенола скорость реакции увеличивается.

Интересно отметить, что при проведении реакции ЭПХП с *o*-фенилендиамином в присутствии бензойной кислоты скорость реакции увеличивается и 9-часовое нагревание достаточно для 100% превращения хлороксирановых единиц в хиноксалиновую, т. е. имеет место кислотный катализ. Низкий выход полихиноксалина в этом случае обусловлен методом выделения полимера.

Процент превращения хлороксирированных единиц в хиноксалиновые рассчитан на основе данных процента эпоксирирования полихлоропрена и содержания азота в полимере. При этом допускается, что все оксирановые единицы, не превращенные в хиноксалиновые, остаются без изменения.

Определена термостабильность двух полимеров: для полимера № 3 при нагревании до 200° потеря веса составляет 10%, при 480°—50%, а выше 510° полимер сгорает. Для полимера № 1 с большим содержанием хиноксалиновых единиц при нагревании до 300° потеря веса составляет 10%, при 650°—50%. В этом случае сгорание полимера не наблюдается, т. е. этот хиноксалиновый полимер имеет довольно высокую термостабильность.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20. Термостабильность определена на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), системы «Паулик-Паулик-Эрдей» на воздухе. Скорость повышения температуры 5°/мин., навеска образца 150—200 мг.

Взаимодействие ЭПХП с о-фенилендиамином: а) в воздушной атмосфере. В колбу, содержащую бензольный или хлороформный раствор ЭПХП помещают о-фенилендиамин и бензол. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 2 дня, затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником в атмосфере воздуха. Из реакционной смеси хиноксалиновый полимер осаждают эфиром, затем растворяют в ДМФА, осаждают 5% раствором соды, фильтруют, фильтр промывают водой до нейтральной реакции (по лакмусу). Полимер пересаждают из раствора в ДМФА эфиром, высушивают при 50° и 1,3 кПа до постоянного веса. Продукт не растворяется в бензоле, эфире, хлороформе, растворяется в ДМФА (количественные данные приведены в таблице);

Таблица

Данные взаимодействия ЭПХП с о-фенилендиамином в атмосфере воздуха

№ полимера	ЭПХП				о-Фенилендиамин, моль $\times 10^3$	Бензол, мл	Нагревание, ч	Выход, г	Найдено, %				% превращения эпоксицированных единиц	[η] при 25° в ДМФА, дл/г
	% эпоксицирования методом бромирования ^е	количество, г	молл оксирановых ед. $\times 10^3$	раствор, мл					С	Н	Cl	N		
1	97 ^d	2	1,9	10 ^b	3,4	3,3	13	2,2	74,6	6,2		16,4	90	0,2
2	97	2	1,9	10 ^b	3,4	3	13	2,6				13,6	70	
3	92	2,1	1,9	10 ^b	3,8	3	28	3,0	74,1	6,0	4,9	15,8	88	
4	92	2,4	2,1	17 ^c	4,4	6,9	10	3,0				14,6	80	
5	90	3,0	2,6	14 ^c	5,6	9	50	3,5			4,8	15,1	85	
6	62	2	1,6	13 ^c	3,4	6	50	2,3			12,5	11,7	85	0,2
7	30	2	0,6	13 ^c	1,9	6	50	2,0	64,1	5,5	23,6	7,7	100	0,16
8	20	3	0,75	18 ^c	1,9	3	50	3,3	61,9	5,5	26,9	6,0	100	0,1
9	95 ^d	1	0,9	5 ^c	1,9	3	9	0,8				16,8	100	

а Прибавлено 1,6 г фенола.

б Бензольный раствор.

с Хлороформный раствор,

д Реакция проведена в присутствии бензойной кислоты,

е Методом бромирования определены остаточные двойные связи [5], на основе полученных данных рассчитан % эпоксицирования, принимая, что израсходованные двойные связи превращаются в эпоксидную группу.

б) в инертной атмосфере. Смесь 5 г (0,048 моля) ЭПХП (21 мл бензольный раствор), 9,3 г (0,085 моля) о-фенилендиамина, 3,8 г (0,045 моля) фенола и 7,5 мл бензола оставляют при комнатной температуре 2 дня, затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником 14 ч. Реакционную смесь обрабатывают вышеуказанным образом выход 6,1 г. Найдено %: С 74,1; Н 6,0; N 16,0. [η] 0,1 дл/г в ДМФА при 25°.

Взаимодействие дигидрохиноксалинового полимера с хлоранилом. Сесь 0,4 г дигидрохиноксалинового полимера, 0,7 г хлоранила и 3,2 мл бензола нагревают при 130—135° 32 ч. Затем реакционную смесь филь-

труют, осадок промывают бензолом, эфиром, растворяют в ДМФА, осаждают эфиром или водой и высушивают. Выход 0,34 г. Найдено %: С 74,2; Н 5,8; N 16,0.

2-Метил-3-бензилхиноксалин. Смесь 2,2 г (0,02 моля) *o*-фенилендиамина, 1,2 г (0,013 моля) фенола, 3 мл бензола и 1,9 г (0,01 моля) 2-хлор-2-метил-3-бензилоксирана [6] оставляют при комнатной температуре 2 дня, затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником 13 ч. Реакционную смесь подшелачивают раствором поташа, водный слой экстрагируют эфиром и высушивают. После удаления эфира остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 1,1 г (41%), т. пл. 57—59° [4]. Найдено %: N 11,6. C₁₆H₁₄N₂. Вычислено %: N 12,0.

ՊՈԼԻԷՍԻՐՈՒՄՆԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԻՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ *o*-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Գ. Ե. ԵՍԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր աստիճանի էպօքսիդացված պոլիքլորոպրենների փոխազդեցությունը *o*-ֆենիլենդիամինի հետ և մշակված է պոլիհիդրոքսիինօքսալինների և պոլիսինօքսալինների ստացման նոր եղանակ:

Քլորոքսիրանների և ֆենիլենդիամինի փոխազդեցությունից պոլիսինօքսալինային օղակի ստացումն ապացուցելու նպատակով ուսումնասիրված է ցածրամոլեկուլային քլորոքսիրանի՝ 2-քլոր-2-մեթիլ-4-բենզիլօքսիրանի, փոխազդեցությունը *o*-ֆենիլենդիամինի հետ, որը հանգեցրել է գրականության մեջ հայտնի 3 մեթիլ-3-բենզիլսինօքսալինին:

AN INTERACTION OF POLYCHLOROPRENE EPOXIDE WITH *o*-PHENYLENDIAMINE

A. H. DURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and G. E. YESSAYAN

An interaction of polychloroprene epoxide with *o*-phenylenediamine has been studied, and a new method of preparation of polydihydroquinoxalines and polyquinoxalines has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 82.
2. Берлин А. М. — Усп. хим., 1970, т. 39, вып. 1, с. 158.
3. Hergenrother P. M. — J. Polymer. Sci., Part A-1, 1968, vol. 6, № 11, p. 3170.
4. Moureu — С. г., Bd. 186, S. 514, Beilst., 1954, Bd. 23, II, S. 248.
5. Вайбелл С. — Идентификация органических соединений. М., ИЛ, 1957, с. 286.
6. Дурсярян А. А., Титаян С. А. — Изв. АН АрмССР, сер. хим., 1960, т. 13, № 4, с. 263.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128.13 : 457.313 : 547.212.113

ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИХЛОРКАРБЕНА К 1-ХЛОРО-
1,3-БУТАДИЕНУ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО
КАТАЛИЗАЛ. А. ХАЧАТРЯН, Г. В. МИРЗОЯН, Р. А. КАЗАРЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Н. Г. МАРТИРОСЯН

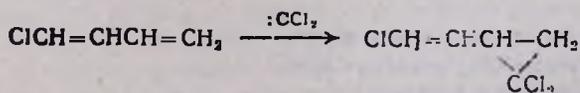
Научно-производственное объединение «Наприг», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Синтез производных циклопропана представляет как теоретический, так и практический интерес, прежде всего, вследствие их ценных медико-биологических свойств [1]. В этом аспекте особое значение приобретает синтез циклопропановых соединений на базе 1-хлор-1,3-бутадиена (α -хлоропрена)—многотоннажного отхода производства хлоропрена из бутадиена. Вместе с тем способ конденсации α -хлоропрена с карбенами [2, 3] не получил широкого распространения из-за сложностей генерирования карбенов и низких выходов продуктов реакции (выход производного циклопропана в реакции с дихлоркарбеном не превышает 43% [2], а с карбэтоксикарбеном—40% [3]).

В настоящей работе исследовано циклоприсоединение α -хлоропрена с дихлоркарбеном, генерированным при помощи наиболее эффективного метода—межфазного катализа [4]. Результаты взаимодействия α -хлоропрена с дихлоркарбеном (генерированным из хлороформа при 25—60° действием 50—100 вес. % NaOH в присутствии катализаторов межфазного переноса) приведены в таблице. Взаимодействие α -хлоропрена с дихлоркарбеном осуществляли в системе жидкость—жидкость в присутствии четвертичных аммониевых солей (диметилбензил (C_{10} — C_{18} алкил) аммонийхлорид—катамин АБ, и диэтанолбензил (C_{10} — C_{18} алкил) аммонийхлорид—катанол), а в системе твердая фаза—жидкость—в присутствии макроциклического полиэфира—дibenzo-18-крауна-6 (ДБ18К6) [5] и полиэтиленгликоля-3000 (ПЭГ).

Установлено, что присоединение дихлоркарбена к α -хлоропропену происходит избирательно и приводит к образованию 2,2-дихлор-1-(2'-хлорвинил)циклопропана (ДХЦ), идентифицированного по ГЖХ с известным образцом, синтезированным по [2].



Из данных таблицы видно, что в системе жидкость—жидкость наибольший выход ДХЦ (70%) достигается при использовании 5 вес. % катанола. Интересно отметить, что дробное добавление катамина АБ

в реакционную смесь несколько увеличивает выход целевого ДХЦ. Это объясняется тем, что катамин АБ в сильнощелочной среде подвергается частичному расщеплению и теряет свои каталитические свойства [6].

Таблица 2

Циклоприсоединение дихлоркарбена к α -хлоропрену в присутствии катализаторов межфазного переноса

Катализатор	Кол-во катализатора по α -хлоропрену, вес. %	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Концентрация едкого натра, вес. %	Соотношение α -хлоропрена и едкого натра, моли	Соотношение α -хлоропрена и хлороформа, моли	Выход ДХЦ, %
—	—	50	2	50	1:1	1:1	2
Катамин АБ	1	50	2	50	1:1	1:1	37
"	5	50	1	50	1:1	1:1	50
"	5	50	2	50	1:1	1:1	51
"	5	50	4	50	1:1	1:1	56
"	10	50	2	50	1:1	1:1	54
"	5	50	4	50	1:1	1:1	64 ^a
"	5	50	2	50	1:2	1:1	58
"	5	50	2	50	1:4	1:1	0 ^b
"	5	50	2	50	1:1	1:2	59
"	5	50	2	50	1:1	1:4	59
"	5	50	2	50	1:2	1:2	63
"	5	60	2	50	1:2	1:2	68
Катанол	5	60	2	50	1:2	1:2	70
—	—	60	2	100	1:2	1:2	26
ДБ18К6	1	60	2	100	1:2	1:2	49
"	1	60	4	100	1:2	1:2	60
"	1	60	8	100	1:2	1:2	60
"	5	60	4	100	1:2	1:2	81
"	10	60	4	100	1:2	1:2	84
"	5	25	4	100	1:2	1:2	55
"	5	60	4	100	1:2	1:2	76 ^b
"	5	60	4	100	1:2	1:2	82 ^г
"	5	60	4	100	1:2	1:2	83 ^d
"	5	60	4	100	1:2	1:2	0 ^e
ПЭГ	5	60	4	100	1:2	1:2	82

^a Дробное добавление катамина АБ (2,5 вес. % перед опытом и 2,5 вес. % через 2 ч),

^b Наблюдается осмоление реакционной смеси.

^в С применением третбутилата калия.

^г Опыт проводили в 1,4-диоксане.

^д Опыт проводили в бензоле.

^e Опыт проводили в диметилсульфоксиде.

Более высокие выходы получаются в системе твердая фаза—жидкость с применением ДБ18К6 в качестве катализатора межфазного переноса. Так, в присутствии 5 вес. % ДБ18К6 через 4 ч выход ДХЦ достигает 84%.

На основании полученных результатов по относительно низким выходам ДХЦ в системе жидкость—жидкость можно предположить, что в условиях реакции происходит частичный гидролиз дихлоркарбена [1], который значительно уменьшается в системе твердая фаза—жидкость.

Замена едкого натра третбутилатом калия снижает выход ДХЦ на 8%, что можно объяснить частичным разложением дихлоркарбена при взаимодействии с образовавшимся третбутиловым спиртом [1]. При изучении влияния растворителей на реакцию установлено, что в малополярных растворителях (1,4-диоксан, бензол) выход ДХЦ практически не меняется, а в диполярном растворителе—диметилсульфоксиде (ДМСО)—циклоприсоединение дихлоркарбена к α -хлоропрену не протекает, что, по-видимому, связано с побочным расходом дихлоркарбена на реакцию восстановления ДМСО [1].

Отметим, что в системе твердая фаза—жидкость по каталитической активности ПЭГ практически не уступает ДБ18К6 (выходы ДХЦ составляют 82 и 84%, соответственно).

Экспериментальная часть

α -Хлоропрен (чистота 99%, соотношение Z- и E-изомеров 49:51) получили дегидрохлорированием 1,4-дихлор-2-бутена по [7].

Смесь 17,7 г (0,2 моля) α -хлоропрена, соответствующих количеств едкого натра, хлороформа, 1—10 вес. % катализатора межфазного переноса перемешивали 1—8 ч при 25—60° в круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры (табл.).

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза 15% полиэтиленгликольадипината на диатомитовом кирпиче, газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 2000×3мм, температура 70°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зефироз Н. С., Казимирчик П. В., Лукин К. А. — Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М., Наука, 1985, с. 3.
2. Дьяконов И. А., Корнилова Т. А. — ЖОрХ, 1969, т. 5, № 1, 178 с.
3. Дьяконов И. А., Корнилова Т. А., Данилкина Л. П., Пахомова Л. Ф. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 3, 480 с.
4. Макоша М., Федориньски М., — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, № 5, 467 с.
5. Вебер В., Гокель Г. — Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, 26 с.
6. Ростомян И. М. — Дегидрогалогенирование галоидорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. Реферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1981, 39 с.
7. Асирян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1963, т. 36, №8, 522 с.

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОФОСФАТОВ И БЕТАИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А. С. ПОГОСЯН, А. М. ТОРГОМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

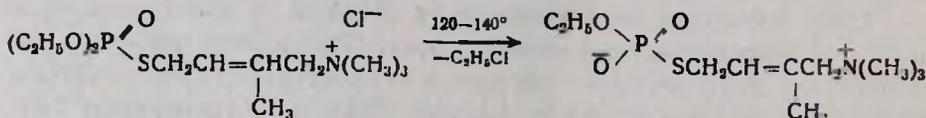
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1986

Ранее в поисках новых пестицидных препаратов нами было осуществлено взаимодействие О,О-диэтилтиофосфата натрия с 1,4-дигалогенидами 1,3-диенов [1] с последующим использованием δ -атома галлоида в образовавшихся монотиолофосфатах в реакциях с различными нуклеофилами [2]. В том числе на основе бутадиена были получены тиолофосфаты с δ -ониевыми заместителями (аммониевым, фосфо-ниевым). Изучение превращений последних, как было недавно вкратце сообщено нами, привело к бетаинам нового типа с отрицательным зарядом на кислородном атоме и ониевым заместителем в δ -положении S-бутенильной группы [3].

В настоящей работе приведены более подробные данные по синтезу как этих соединений, так и их аналогов с метильным заместителем в непредельной группе, а также проверена возможность получения бетаинов на основе непредельных дитиофосфатов.

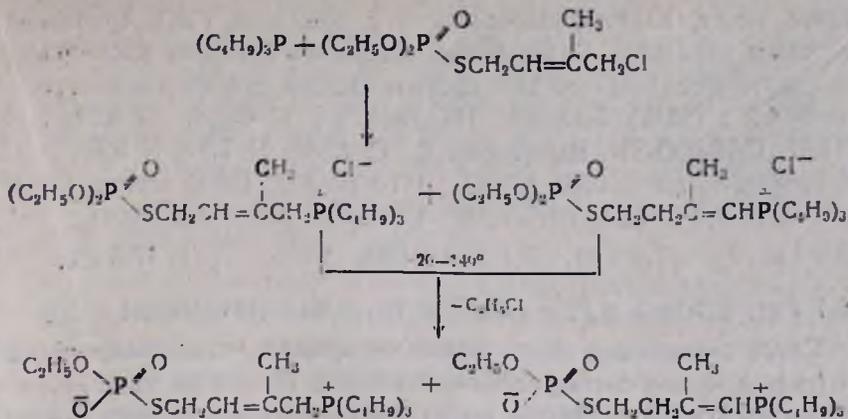
Установлено, что хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонтио-2-метилбутен-2-ил)аммоний, полученный из изопрена [2], сходно со своим бутен-2-ильным аналогом [3] при 120—140° отщепляет хлористый этил с образованием соответствующего бетаина.



Строение бетаина установлено на основании смещения сигналов этоксильной группы в спектрах ПМР в более сильное поле, что является следствием экранирования протонов отрицательно заряженным атомом кислорода.

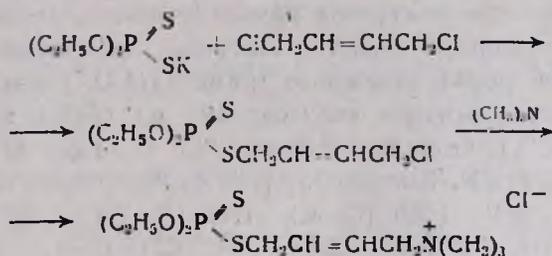
В одном из предыдущих сообщений нами было установлено, что тиолофосфаты с δ -атомом хлора в алкен-2-ильной группе с трибутилфосфинем образуют смесь четвертичных фосфониевых солей с α , β - и γ -непредельными группами [2].

Нагревание смеси изомерных солей, полученных из тиолофосфата с 4-хлор-3-метилбутен-2-ильной группой привело к образованию смеси соответствующих изомерных бетаинов.



Известно, что увеличение числа атомов серы в молекулах органических соединений приводит к повышению пестицидной активности. Исходя из сказанного нами были предприняты исследования по синтезу ненасыщенных производных дитиофосфорной кислоты.

Взаимодействием дитиофосфата калия с избытком 1,4-дихлорбутена-2 был получен дитиофосфат с 4-хлорбутен-2-ильной группой, переведенный под действием триметиламина в соответствующее аммониевое соединение.



Проведенные исследования показали, что полученный дитиофосфат в отличие от моноаналога не подвергается изменениям при нагревании при 140°, при более же высокой температуре происходит термическое разложение с образованием триметиламина.

Аналогичная картина наблюдается и в случае тиофосфата с триметиламмониевым заместителем в δ-положении S-бутилен-2-ильной группы.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer R12B» с рабочей частотой 60 МГц. ГЖХ проводилась на приборе «Хром-41» с пламенно-ионизационным детектором, V=60 мл/мин (гелий), носитель—5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 ммк, обмытый кислотой, l=2 м, d=3 мм, температура колонки 40°.

Внутренняя соль этилового эфира 1-триметиламмонийбутен-2-ил-4-S-тиофосфорной кислоты. 5,5 г (0,017 моля) хлористого триметил(4-O, O-диэтилфосфонио)бутен-2-ил)аммония нагревали на глицириновой бане при 120—140° 24 ч. В газометре собралось 376 мл (98,7%) хло-

ристого этила, идентифицированного с помощью ГЖХ сравнением с известным образцом. Содержимое реакционной колбы растворялось в абс. спирте и осаждалось абс. эфиром. Осадок сушился в вакууме. Получено 4,2 г (95%) бетаина. Найдено %: С 43,14; Н 8,23; N 5,38; P 11,87. $C_9H_{20}PO_3SN$. Вычислено %: С 42,68; Н 7,91; N 5,53; P 12,25. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1170 (POC). ПМР спектр (D_2O), δ , м. д.: 5,7—6,3 м (2Н, CH=CH), 3,65 д. к. (2Н, $POCH_2CH_3$, $^3J_{PH} = 9,3$ Гц, $J_{HH} = 7,0$ Гц), 3,1 д. д. (2Н, SCH₂, $J_{PH} = 17,5$ Гц, $J_{HH} = 6,7$ Гц), 2,70 с и 2,72 с (9Н, NCH₃), 0,88 т (3Н, $POCH_2CH_3$).

Смесь внутренних солей этиловых эфиров 1-трибутилфосфонийбутен-1-ил- и -2-ил-4-S-тиофосфорных кислот. Получена аналогично предыдущему. Из 3,0 г (0,0064 моля) смеси хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотиобутен-2-ил)фосфония и хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотиобутен-1-ил)фосфония получено 140 мл (98%) хлористого этила и 2,4 г (92%) смеси бетаинов. Найдено %: С 53,86; Н 9,23; P 15,95; S 7,85. $C_{18}H_{38}P_2O_3S$. Вычислено %: С 54,27; Н 9,54; P 16,08; S 8,04. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (α, β -C=C), 1645 (β, γ -C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 5,2—5,7 м (2Н, CH=CH), 3,55 д. к. (2Н, $POCH_2CH_3$, $J_{PH} = 9,3$ Гц, $J_{HH} = 7,0$ Гц), 0,88 т (3Н, $POCH_2CH_3$).

Внутренняя соль этилового эфира 1-триметиламмоний-2-метилбутен-2-ил-4-тиофосфорной кислоты. Получена аналогично предыдущим. Из 2,3 г (0,0086 моля) хлористого триметил(4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метилбутен-2-ил)аммония получено 191 мл (99%) хлористого этила и 1,84 г (96%) бетаина. Найдено %: С 44,25; Н 8,05; N 4,78; P 11,17. $C_{10}H_{22}PO_3SN$. Вычислено %: С 44,94; Н 8,23; N 5,24; P 11,61. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр (CD_3OD), δ , м. д.: 5,7 т (1Н, CH=C—), 3,65 д. к. (2Н, $POCH_2CH_3$, $^3J_{PH} = 9,3$ Гц, $J_{HH} = 7,0$ Гц), 2,8 с (9Н, NCH₃), 1,62 с (3Н, CH₃C=), 0,9 т (3Н, $POCH_2CH_3$).

Смесь внутренних солей эфиров 1-трибутилфосфоний-2-метилбутен-1-ил- и -2-ил-4-S-тиофосфорных кислот. Получена аналогично предыдущим. Из 3,0 г (0,006 моля) смеси хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотио-3-метилбутен-2-ил)фосфония и хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотио-3-метилбутен-1-ил)фосфония получено 131 мл (97%) хлористого этила и 2,3 г (95%) смеси бетаинов. Найдено %: С 55,12; Н 9,21; P 14,96; S 7,43. $C_{19}H_{40}P_2O_3S$. Вычислено %: С 55,13; Н 9,70; P 15,53; S 7,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (α, β -C=C), 1660 (β, γ -C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3,55 д. к. (2Н, $POCH_2CH_3$, $J_{PH} = 9,3$ Гц, $J_{HH} = 7,0$ Гц), 0,8 т (3Н, $POCH_2CH_3$).

О,О-Диэтил-S-(4-хлорбутен-2-ил)дитиофосфат. К 14,3 г (0,12 моля) 1,4-дихлорбутена-2 при перемешивании прибавлялся спиртовой раствор 6,7 г (0,03 моля) О,О-диэтилдитиофосфата калия. Смесь перемешивалась при кипячении 2 дня. Выпавший осадок отфильтровывался,

из фильтрата удалялся спирт, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,7 г (57%) дитиофосфата с т. кип. 130—133°/1 мм, n_D^{25} 1,5254. Найдено %: С 34,56; Н 5,24; Р 11,07; S 22,98. $C_8H_{16}PO_2S_2Cl$. Вычислено %: С 34,97; Н 5,82; Р 11,29; S 23,31. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1170 (РОС). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,6—6,0 м (CH=CH), 4,18 д. д. (2H, CH_2Cl , $J_{HH} = 6,8$ Гц), 4,05 д. к. (4H, $POCH_2CH_3$, $J_{PH} = 9,5$ Гц, $J_{HH} = 7,0$ Гц), 3,50 д. д. (2H, $PSCH_2$, $J_{PH} = 13,3$ Гц, $J_{HH} = 7,2$ Гц), 1,22 т (6H, $POCH_2CH_3$).

Хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонидиобутен-2-ил)аммоний. Через 3,9 г (0,014 моля) О,О-диэтил-S-(4-хлорбутен-2-ил)дитиофосфата в 20 мл абс. эфира при охлаждении пропущено 0,9 г (0,014 моля) триметиламина. Эфир декантировался, осадок промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 3,2 г (67%) соли с т. пл. 105—108°. Найдено %: С 39,24; Н 7,11; N 3,95; Р 8,85. $C_{11}H_{25}PS_2NO_2Cl$. Вычислено %: С 39,58; Н 7,49; N 4,19; Р 9,20. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1170 (РОС), ПМР спектр (D_2O), δ , м. д.: 5,7—6,3 м (2H, CH=CH), 4,58 д (2H, CH_2N^+ , $J_{NH} = 6,0$ Гц), 4,13 д. к. (4H, $POCH_2CH_3$, $^3J_{PH} = 9,3$ Гц, $J_{HH} = 7,0$ Гц), 3,57 д. д. (2H, SCH_2 , $J_{PH} = 17,5$ Гц, $J_{HH} = 6,7$ Гц), 3,40 с и 3,38 с (9H, NCH_3). 1,31 т (6H, $POCH_2CH_3$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. Погосян А. С., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 365.
3. Погосян А. С., Торгомлян А. М., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 392.
4. Землянский Н. И., Приб О. А., Драч Б. С. — ЖОХ, 1961, т. 31, № 3, с. 880.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 311—313 (1988 г.)

УДК 547.822.3 : 547.824

1-БЕНЗИЛ-2,2-ДИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОН И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. Э. МАРКАРЯН, Г. К. АЙРАПЕТЯН и А. С. НОРАВЯН

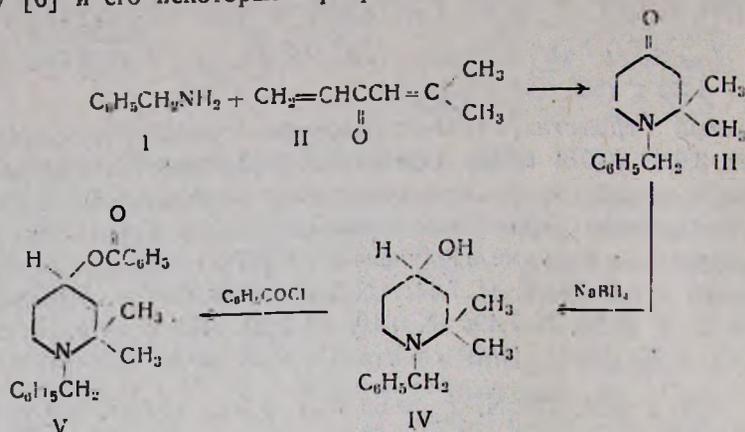
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VI 1986

Производные замещенных 4-пиперидонов имеют широкое применение в синтезе биологически активных веществ, обладающих выраженными болеутоляющими свойствами [1, 2]. При этом исходными соединениями служат в основном 1-алкил(арилалкил)замещенные 4-пиперидоны, методы синтеза которых широко и многосторонне изучены [3—6]. Сущность этих методов заключается во взаимодействии соответст-

вующих первичных аминов с замещенными дивинилкетонами или метоксикетонами в водной среде.

Настоящая работа посвящена получению не описанного в литературе 1-бензил-2,2-диметил-4-пиперидона (III) по видоизмененному методу [6] и его некоторым превращениям.



Трудность разделения исходного амина от конечного продукта преодолевается выделением первого в виде карбоната и пиперидона III в виде гидрохлорида.

Установлено, что выделение 1-бензил-2,2-диметил-4-пиперидона, ввиду его частичного разложения при перегонке, целесообразно осуществлять на колонке с окисью алюминия.

Осуществлены превращения пиперидона III в спирт IV и сложный эфир V, структуры которых доказаны элементарным анализом и спектральными методами.

Экспериментальная часть

Чистота всех полученных соединений проверена тонкослойной хроматографией. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Varian T-60», внутренний эталон ТМС. ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности, элюент бензол-ацетон (5 : 1), проявитель—пары йода.

1-Бензил-2,2-диметил-4-пиперидон (III). Получают из смеси 10,7 г (0,1 моля) бензиламина I, 11,0 г (0,1 моля) β , β -диметилдивинилкетона II [7] и 30 мл воды по методу работы [6]. По окончании реакции подкисляют 10% раствором соляной кислоты, кислый водный слой промывают 100 мл эфира, подщелачивают 10% NaOH, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом натрия, растворитель удаляют, остаток растворяют в 150 мл абс. эфира и для удаления непрореагировавшего бензиламина обрабатывают 150—200 г сухого льда. Образовавшийся карбонат бензиламина (3,1 г) отфильтровывают в вакууме водоструйного насоса, удаляют эфир. Получают 16,0 г маслообразного продукта с R_f 0,74 (остаток на старте).

А. 8,0 г сырого маслообразного продукта растворяют в 25 мл абс. бензола и вносят в колонку длиной 30 см, наполненную 150 г окиси

алюминия II степени активности. С помощью 150 мл бензола было элюировано 3,5 г (32%) соединения III с R_f 0,74, n_D^{20} 1,5540. Найдено %: С 77,10; Н 8,92; N 6,65. $C_{11}H_{13}NO$. Вычислено %: С 77,38; Н 8,81; N 6,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710—1720 (C=O), 1595—1610 (C=C аром.). Пикрат, т. пл. 149° (этанол-эфир). Найдено %: N 12,80. $C_{20}H_{22}N_4O_3$. Вычислено %: N 12,55. Спектр ПМР в CD_3OD , δ , м. д.: 1,5 с (6H, 2CH₃), 2,7 (2H, 5-CH₂), 3,1 с (2H, 3-CH₂), 3,6 т (2H, CH₂N), 4,1 с (2H, ArCH₂N), 7,3 с (5H, H-аром.).

Гидрохлорид, т. пл. 107—109° (ацетон-эфир). Найдено %: N 5,80; Cl⁻ 13,80. $C_{14}H_{23}ClNO$. Вычислено %: N 5,52; Cl⁻ 13,97.

Б. Из 8,0 г маслообразного сырого продукта в эфирном растворе получают 5,5 г (43%) гидрохлорида III с т. пл. 107—109° (ацетон-эфир), что соответствует 4,7 г основания.

1-Бензил-4-гидрокси-2,2-диметилпиперидин (IV). К 10,5 г (0,048 моля) пиперидона III в 100 мл абс. метанола при комнатной температуре небольшими порциями прибавляют 2,8 г (0,075 моля) боргидрида натрия и перемешивают при той же температуре еще 4 ч. Метанол отгоняют досуха, из остатка продукт реакции извлекают 150 мл эфира. После удаления последнего остаток фракционируют в вакууме. Получают 5,4 г (51%) IV, т. кип. 152—154°/1 мм, n_D^{20} 1,5137. Найдено %: С 76,90; Н 9,90; N 6,62. $C_{14}H_{21}NO$. Вычислено %: С 76,67; Н 9,65; N 6,39. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3260—3400 (ОН-ассоц.), 1605, 1595 (C=C аром.).

Пикрат, т. пл. 102—103° (этанол). Найдено %: N 12,90. $C_{20}H_{24}N_4O$. Вычислено %: N 12,50.

Гидрохлорид 1-бензил-2,2-диметил-4-бензилоксипиперидина (V). К 3,7 г (0,017 моля) аминспирта IV и 30 мл бензола при комнатной температуре прикапывают 2,8 г (0,02 моля) бензоилхлорида в 10 мл бензола и смесь кипятят 6 ч. По окончании выделившиеся кристаллы отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,7 г (44%) V, т. пл. 159—160°; R_f 0,68. Найдено %: N 4,21; Cl⁻ 9,84. $C_{21}H_{21}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,89; Cl⁻ 9,87. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1705 (C=O), 1595, 1580 (C=C аром.). ПМР спектр в D_2O , δ , м. д.: 1,4 д (6H, 2CH₃), 1,8—2,3 м (4H, 2CH₂CHON), 3,4—3,7 м (3H, 5-CH₂N и 4-CHON), 4,2 с (2H, ArCH₂N), 7,3—8,1 м (10H, H-аром.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров И. Н., Простаков Н. С., Швецов Н. И. — ЖОХ, 1956, т. 26, № 10, с. 2798.
2. Пат. 1341366 (1963) Фр./Janssen Dr. — С. А., 1964, в. 61, р. 3076.
3. Назаров И. Н., Райгородская В. Я., Готман Ф. И., Руденко В. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 5, с. 493.
4. Назаров И. Н., Руденко В. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 6, с. 610.
5. Вартамян С. А., Жамагорцян В. Н., Нораян А. С. — Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т. 17, № 2, с. 196.
6. Вартамян Р. С., Мартиросян В. О., Вартамян С. А. — Арм. хкм. ж., 1984, т. 37, № 11, с. 724.
7. Назаров И. Н., Вартамян С. А. — ЖОХ, 1952, т. 22, № 10, с. 1794.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 641.64.182.4/8

К МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ МОНОМЕРОВ

В работах [1—3] описываются эксперименты, указывающие на то, что процесс зарождения микрокапель в безэмульгаторных системах мономер—вода обусловлен в основном образованием новой поверхности раздела фаз за счет работы, совершающейся на границе раздела фаз при протекании там реакций полимеризации.

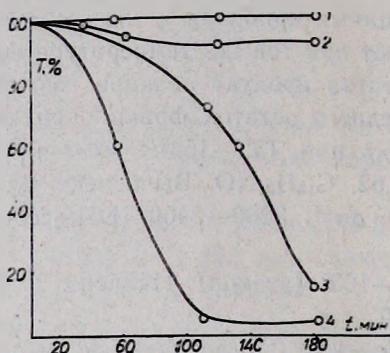


Рис. Зависимость пропускания света от времени: 1 — водная фаза 4% E-30 + 0,5% $K_2S_2O_8$ + St, 2 — водная фаза 4% E-0 + St, 3 — граница раздела 4% E-30 + St, 4 — граница раздела 4% E-3 + $K_2S_2O_8$ + St.

Естественно предположить, что когда в такой системе в одной из фаз первоначально растворен эмульгатор, микроэмульгирование на границе раздела фаз может одновременно протекать как за счет массопереноса [4—6], так и за счет реакций полимеризации. Чтобы можно было оценить вклад реакций полимеризации в этот процесс при эмульсионной полимеризации, измеряли изменение пропускания света, проходящего через водную фазу и границу раздела фаз в системе стирол—водный раствор эмульгатора (E-30), в отсутствие и при наличии в системе реакций полимеризации. Измерения проводились с помощью визуально-фотометрического фотометра ВМ-58, показания которого фиксировались самопишущим микроампермилливольтметром Н-399. Длина волны при измерениях $\lambda = 490$ нм, $T = 50^\circ$. Измерение пропускания света, проходящего только через водную фазу, осуществлялось с помощью спектрофотометра СФ-26. Полученные результаты представлены на рисунке. Кривые 3 и 4 получены при измерении пропускания света, проходящего через границу раздела фаз, а 1 и 2 соответствуют пропусканию света только объемной частью водной фа-

зы. Отсутствие существенной разницы между кр. 1 и 2 свидетельствует о том, что помутнение системы связано только с процессом микроэмульгирования на границе раздела фаз, а разность характера кр. 3 и 4 полностью обусловлена диспергирующим действием реакций полимеризации, сосредоточенных на границе раздела фаз.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гукасян А. В., Арутюнян Г. С., Манукян Г. А., Оганесян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 525.
2. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с. 190.
3. Оганесян А. А. — Радикальная полимеризация и фазообразование в гетерогенных системах мономер—вода. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. М., 1987, 201 с.
4. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Симакова Б. М., Павлов А. В., Праведников А. Н. — ДАН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 403.
5. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Праведников А. Н. — ДАН СССР, 1978, т. 238, № 3, с. 607.
6. Симакова Г. А., Каминский В. А., Грицкова И. А., Праведников А. Н. — ДАН СССР, 1984, т. 276, с. 151.

А. А. ОГАНЕСЯН,
В. Г. БОЯДЖЯН,
А. В. ГУКАСЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1988