

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Վ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ղ Ի Ք Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բառայան, Մ. Հ. Իճեիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառեիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Տեր-Ռանեիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Маквелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Маннишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)



Վարդանյան Վ. Գ., Լիովինցն Ի. Յու., Սապուհով Վ. Ն., Կոմարով Ա. Գ., Ավագյան Ց. Ց. — <i>Նոնն-1-ի էթիլբենզոլի հեղուկքրոքսիզով էպօքսիդացման սեպտիկ ընտրողականությունը</i> . . . . .	141
Պետրոսյան Ռ. Ա., Լուրսեղյան Է. Ե., Կուկուլի Վ. Պ., Ռոսկով Յու. Մ., Մարկոսյան Գ. Ս. — <i>Պոլիվինիլֆորմալի ֆոտոօքսիդացման արգելիչում</i> . . . . .	146
Աղաջանյան Ա. Ս., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա., Բաբայան Հ. Գ. — <i>AM-2B անիոնիտի վրա արծաթի թիոսուլֆատային հոմոլիզացիոն սորբցիայի մի քանի օրինակաչափությունները</i> . . . . .	151
Բաղասյան Հ. Վ., Գաբրիելյան Ս. Մ., Կամարով Գ. Լ., Մուշեղյան Ա. Վ., Գրիգորյան Գ. Գ., Վազանտարյան Ա. Ս. — <i>Կատիոնների փոխանակումը զինեթիլ ազերի միջև, 1. Կատիոնների փոխանակումը զինեթիլի զիկալիումական և զինաարթիումական ազերի միջև</i> . . . . .	155
Խրիմյան Ա. Պ., Կարապետյան Ա. Վ., Բաղանյան Շ. Հ. — <i>Չհագեցած միացությունների սեպտիկները</i> , XCI. <i>Մի շարք ալենիլացետիլենային քլորիդների տեղակալում-վերախմբավորմամբ ենինային զիամինների ստերեոընտրողական սինթեզ</i> . . . . .	158
Մելիքյան Գ. Գ., Մկրտչյան Գ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — <i>Չհագեցած միացությունների սեպտիկները</i> , LXXXV. <i>Դիմեթիլվինիլէթիլեթիլարբենոլի լակտոնացման մեթոդի մշակում</i> . . . . .	163
Ճանճապետյան Ա. Ն., Ավետիսյան Ա. Ա., Գասպարյան Պ. Կ., Դանդոսյան Մ. Ց. — <i>Հետադրոտությունների չհագեցած լակտոնների բնագավառում</i> , L. <i>2-բուտեն-4-օլիգոների կարբոնիլային ածանցյալների փոխազդեցությունը ամինամիացությունների հետ</i> . . . . .	168
Պողոսյան Ս. Հ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Պարթև Գ. Զ. — <i>Ինդոլի ածանցյալներ</i> , LXV. <i>4a, 13c-տրանս-1,4,4a,5,7,8,13b, 13c-օկտանիդրո-13H-բենզոլ(ց)ինդոլ(2,3-a)-ինդոլիզիններ</i> . . . . .	174
Իսայան Զ. Վ., Ճյառիտյան Ս. Գ., Ավոյան Ն. Հ., Պապայան Հ. Լ. — <i>2,6-Դիմեթիլ-1,3,5-զիկալաթեթոքս-1,4-զիկալաթիլիզինի ածանցյալների սինթեզը և կենսաքանակական ակտիվությունը</i> . . . . .	178
Մառնիշյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ., Արզումանյան Ա. Մ., Կորյանսկի Վ. Մ. — <i>Վինիլացետիլենային ածանցյալների մեխանիզմի վերաբերյալ</i> . . . . .	181
Սրիցյան Մ. Լ., Աղասարյան Ա. Վ., Մարուքյան Հ. Մ., Դյաչկովսկի Ֆ. Ս. — <i>1,3-Դիալիլ-5(2-օքսի-3-ֆենոքսիպրոպիլ)իզոցիտանուրատի ռադիկալային հոմոպոլիմերումը</i> . . . . .	187
Կիրսկոսյան Բ. Մ., Կստանյան Ա. Կ., Գյուլամիրյան Լ. Ա. — <i>Սինթետիկ հումքի՝ էերկանիտ-25-ի հիման վրա ստացված թերթավոր ապակու բովախառնուրդի հատիկավորման տեխնոլոգիայի մշակումը</i> , V, <i>Հետադարձ սողային լուծույթների կատալիտիկացիան</i> 0,5 կրային մոդուլի դեպքում . . . . .	196
Միրաքյան Ս. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Առաքելյան Է. Մ., Չուխադյան Գ. Ա. — <i>Հալոգենօրգանական միացությունների զեհիդրոհալոգենացումը միջֆազային կատալիզատորների առկայությամբ</i> , VII. <i>1,4-Դիքլոր-3-բուտենի զեհիդրոքլորացումը վինիլացետիլենի</i> . . . . .	301
Առաքելյան Ն. Մ., Պապայան Ս. Հ., Իսաբեկյան Ս. Ե. — <i>Միավալենտ սպինձի 3(5)-մեթիլպիրազոլատի էլեկտրոսինթեզը</i> . . . . .	202

## CONTENTS

<i>Vardanian V. D., Litvinsev I. Yu., Sapunov V. N., Komarov A. G., Avakian T. T.</i> —The Selective Epoxidation of Nonene-1 with Ethylbenzenehydroperoxide. The Influence of the Initial Parameters Process	141
<i>Petrosian R. A., Mouradian E. Kh., Koukolev V. P., Rozhkov Yu. P., Markosian D. E.</i> —Inhibited Photooxidation of Polyvinyl Formal . . . .	146
<i>Agajanian A. E., Ter-Arakelian K. A., Babayan G. G.</i> —Some Regularities in the Silver Thiosulphate Complex Sorption On AM-2B Anionite . .	151
<i>Badassian G. V., Gabriellian S. M., Kamalov G. L., Mushegtan A. V., Grigorian G. G., Vugansarian A. S.</i> —Cation Exchange Between Tartrates. I. Cation Exchange Between Disodium and Dipotassium Tartrates . .	155
<i>Khrmian A. P., Karapetian A. V., Badanian Sh. O.</i> —Reactions of Unsaturated Compounds. XCI. Substitution-Rearrangement Reaction in the Series of Allenynic Chlorides. Stereoselective Synthesis of Enynic Diamines . . . . .	158
<i>Melikian G. G., Mkrtychian D. A., Badanian Sh. O.</i> —Reactions of Unsaturated Compounds. LXXXVI. The Elaboration of the Method of Dimethylvinylethynylcarbinol The Elaboration of the Lactonization . . .	163
<i>Janjapanian A. N., Avetisyan A. A., Kasparian B. G., Dangian M. T.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. I. Reactions of the Carbonyl Derivatives of 2-Buten-4-olides with Aminocompounds . . .	168
<i>Pogosian S. A., Ovannisyan L. L., Partev D. Z.</i> —Indole Derivatives. LXV. 4a,13c-trans-1,4,4a,5,7,8,13b,12c-octahydro-13H-benz(g)indolo(2,3-a)indolizines . . . . .	174
<i>Yessayan Z. V., Chshmaritian S. G., Apoyan N. A., Papayan G. L.</i> —Synthesis and Biological Activity of 2,6-Dimethyl-3,5-dicarbethoxy-1,4-dihydropyridine Derivatives . . . . .	178
<i>Matnshian A. A., Grigorian S. G., Arzumantian A. M., Kobrinsky V. M.</i> —About the Polymerization Mechanism of Vinylacetylene Derivatives	181
<i>Ertlsian M. L., Agasarian A. V., Marukian A. O., Dyachkovsky F. S.</i> —Radial Homopolymerization of 1,3-Diallyl-5-(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate . . . . .	187
<i>Kirakosian R. M., Kostanian A. K., Gyulamirian L. A.</i> —Process for Granulation Sheet Glass Charge Based on Synthetic Row Material—“Yerevanit-25”. V. The Caustification of Recycled Soda Solution at 0,5 Lime Module . . . . .	196
<i>Mirakian S. M., Davtian N. M., Arakelian E. M., Chukhajtan G. A.</i> —Dehydrohalogenation of Organic Halides using Interphase Transfer Catalysts. VII. Dehydrochlorination of 1,4-Dichlor-2-butene to Vinylacetylene	201
<i>Arakelian N. M., Papian S. A., Isabekian S. E.</i> —Electrosynthesis of 3(5)-Methylpyrasolate of Cooper (I) . . . . .	202

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
<i>Варданян В. Д., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. Н., Комаров А. Г., Авакян Т. Т.</i> — Селективность процесса эпокси́дирования 1-нонена гидроперекисью этилбензола. Влияние начальных процессов параметра	141
<i>Петросян Р. А., Мурадян Э. Х., Куколев В. П., Рожков Ю. М., Маркосян Д. Е.</i> — Ингибированное фотоокисление поливинилформала . .	146
<i>Агаджанян А. Е., Тер-Аракелян К. А., Бабаян Г. Г.</i> — Некоторые закономерности сорбции тиосульфатного комплекса серебра анионитом АМ-2Б . . . . .	151
<i>Бадасян Г. В., Габриелян С. М., Камалов Г. Л., Мушегян А. В., Григорян Г. Г., Вагансарян А. С.</i> — Катионный обмен между солями винной кислоты. I. Катионный обмен между динатриевой и дикалиевой солями винной кислоты . . . . .	155
<i>Хримян А. П., Карапетян А. В., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. ХСІ. Замещение с перегруппировкой в ряду алленилацетиленовых хлоридов. Стереоселективный синтез ениновых диаминов	158
<i>Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXXXVI. Разработка методов лактонизации метилового эфира диметилвинилэтилкарбинола . . . . .	163
<i>Джанджапанян А. М., Аветисян А. А., Каспарян Б. К., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. L. Взаимодействие карбонильных производных 2-бутен-4-олидов с аминсоединениями	168
<i>Погосян С. А., Оганесян Л. Л., Партев Д. З.</i> — Производные индола. LXV. 4а,13с-транс-1,4,4а,5,7,8,13в,13с-октагидро-13Н-бенз(г) индоло(2,3-а)индоллизины . . . . .	174
<i>Есян З. В., Чшмаритян С. Г., Апоян Н. А., Папаян Г. Л.</i> — Синтез и биологическая активность производных 2,6-диметил-3,5-дикарбэтоксис-1,4-дигидропиридина . . . . .	178
<i>Матинишян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Кобрянский В. М.</i> — К механизму полимеризации винилацетиленовых производных . . .	181
<i>Ерицян М. Л., Агасарян А. В., Марукян А. О., Дьячковский Ф. С.</i> — Ради-кальная гомополимеризация 1,3-диаллила-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)-изоцианурата . . . . .	187
<i>Циракосян Р. М., Костанян А. К., Гюламирян Л. А.</i> — Разработка техно-логии грануляции шихты листового стекла на основе синтетического сырья „Ереванит-25“. V. Каустификация оборотных содовых растворов при известковом модуле, равном 0,5 . . . . .	196
<i>Миракян С. М., Давтян Н. М., Аракелян Э. М., Чухаджян Г. А.</i> — Де-гидрохлорирование галондорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. VII. Дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутена в винилацетилен . . . . .	201
<i>Аракелян Н. М., Папаян С. А., Исабекян С. Е.</i> — Электросинтез 3(5)-ме-тилпиразолатата меди (I) . . . . .	202

# СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ 1-НОНЕНА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ЭТИЛБЕНЗОЛА

## ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

В. Д. ВАРДАНЯН, И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ, В. Н. САПУНОВ  
А. Г. КОМАРОВ и Т. Т. АВАКЯН

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева,  
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 20 IV 1981

Исследовано влияние начальных параметров процесса ( $[\text{ROOH}]_0$ ,  $[\text{O}_2]_0$ ,  $[\text{кат}]_0$ ) на селективность реакции эпексидирования 1-нонена гидроперекисью этилбензола.

Показано, что определяющей является концентрация олефина. Изменение остальных факторов, а также лигандного (Лн) окружения молибденового катализатора и добавок продуктов оказывают более слабое влияние.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 7.

Окиси линейных  $\alpha$ -олефинов находят все большее применение в качестве промежуточных продуктов органического синтеза. Наиболее перспективным методом их получения считается гидроперекисное эпексидирование олефинов. Более 70% годового прироста производства окиси пропилена в мире происходит именно за счет этого метода [1]. Растущая потребность в окиси пропилена ( $\sim 10\%$  в год [1]) требует постоянных поисков путей повышения производительности процесса эпексидирования, в частности, повышения его селективности. Несмотря на достаточно подробное исследование механизма реакции эпексидирования [2], вопросам избирательности при эпексидировании малореакционноспособных олефинов уделено недостаточное внимание, особенно при низких соотношениях олефин: гидроперекись.

Целью настоящей работы является исследование влияния начальных параметров на селективность реакции эпексидирования 1-нонена гидроперекисью этилбензола (ГПЭБ) в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов.

### Экспериментальная часть

В качестве модельного олефина был выбран 1-нонен. Методики получения исходных реагентов, очистки гидроперекиси, анализов и проведения кинетических исследований описаны ранее [3]. Катализатор КМК синтезирован по [4].

Влияние природы катализатора изучали в жестких условиях: начальная концентрация ГПЭБ—1 моль/л, 1-нонена—2 моль/л в среде декана при 80° (табл. 1). Предварительными опытами было установлено, что в ходе процесса селективность не меняется, т. е. она определяется соотношением скоростей двух параллельных реакций—непосредственно эпексидирования и каталитического распада гидроперекиси на ацетофенон (АФ) и метилфенилкарбинол (МФК).

Мо (Ли)	[кат] <sub>0</sub> , г-ат Мо/л · 10 <sup>3</sup>	[ГПЭБ], моль/л	W <sub>0</sub> , моль/л · мин	Селектив. на 180 мин, %	Степень конверсии на 180 мин, %
КМК	1,80	0,892	0,030	63,8	78,2
MoO <sub>2</sub> (ацац) <sub>2</sub>	1,87	0,862	0,061	63,1	74,5
MoO <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5,00	0,969	0,074	63,5	84,5
MoO <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	5,00	0,936	0,011	73,0	57,9
MoO <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5,0	0,828	0,069	61,9	84,4
MoO <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> OCl)	1,5	0,883	0,010	72,0	58,8
Нафтенат Мо	1,6	0,890	0,025	74,0	57,7

Как видно из данных табл. 1, природа лигандного окружения слабо влияет на селективность и чуть сильнее на скорость процесса. Поэтому при выборе катализатора для дальнейших исследований руководствовались в основном лишь простотой и дешевизной его приготовления. Исходя из этих соображений остановились на КМК [5], строение которого исследовано ранее [5].

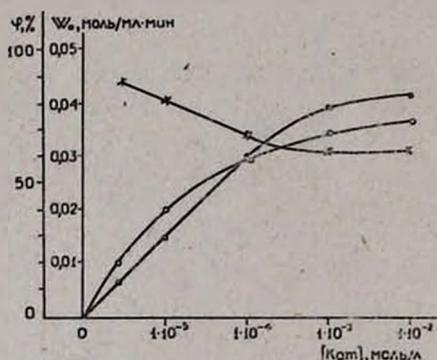


Рис. 1. Зависимости начальной скорости реакции эпексидирования (o), разложения (x) и селективности процесса от начальной концентрации катализатора.  $T=80^{\circ}$ ,  $[ол]_0=2,0$  моль/л,  $[ГПЭБ]_0=1$  моль/л.

На рис. 1 приведены зависимости начальной скорости процесса и его селективности от изменения концентрации катализатора. Как видим, с повышением концентрации катализатора растет скорость и уменьшается селективность процесса, причем относительное изменение этих показателей уменьшается с ростом концентрации КМК. По-видимому, при увеличении концентрации катализатора увеличивается содержание его полимерных форм, активность которых для эпексидирования меньше, чем у мономерной формы катализатора. Дальнейшее увеличение полимолибденового образования слабо сказывается на скоростях обеих параллельных реакций. Доказательством этого может служить зависимость начальной скорости ( $W_0$ ) распада ГПЭБ от концентрации катализатора (рис. 1).

На рис. 2 и 3 приведены типичные кинетические кривые расходования гидроперекиси ( $[КМК]_0 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при изменении начальных концентраций ГПЭБ и 1-нонена. Как видно из рис. 3, наибольшее влияние на селективность оказывает изменение концентрации 1-нонена.

Это объясняется линейной зависимостью в широком интервале  $[ол]_0$  (0—3 моль/л) скорости эпексидирования от  $[ол]_0$  (первый порядок реакции по олефину). Порядок реакции по катализатору сложный, зависимость  $W_0$  от  $[кат]_0$  имеет вид кривой с насыщением (рис. 1). Ана-

логичный вид имеет и зависимость скорости распада ГПЭБ (в отсутствие олефина) от  $[кат]_0$ , однако выход на «насыщение» для скорости разложения происходит при больших концентрациях гидроперекиси, чем для скорости эпексидирования. Именно это приводит к некоторому снижению селективности процесса при увеличении  $[ГПЭБ]_0$  (рис. 2). Возможно, свой вклад вносит и увеличение доли димерного комплекса ГП-ГП, возрастающее с увеличением концентрации гидроперекиси.

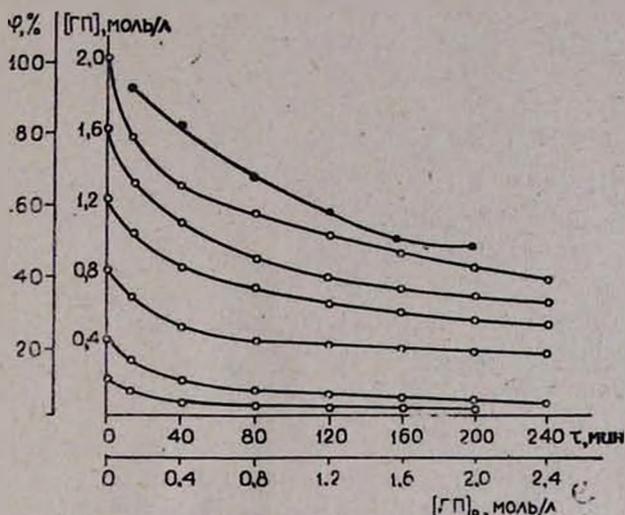


Рис. 2. Кинетические кривые расходования гидроперекиси в зависимости от начальных концентраций гидроперекиси (o)  $T=80^\circ$ ,  $[кат]=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[ол]_0=2,0$  моль/л. Зависимость селективности процесса от  $[ГПЭБ]_0$  (●).

Можно полагать, что распространенное мнение [2] об определении селективности процесса эпексидирования соотношением олефин: гидроперекись в основном неверно. Действительно, данные табл. 2 показывают, что селективность слабо зависит от  $[ГПЭБ]_0$  и  $[ол]_0$  при постоянном их отношении, но это объясняется лишь противоположным действием этих факторов.

Таблица 2

$[олефин]_0$ , моль/л	$[ГПЭБ]_0$ , моль/л	$\frac{[олефин]_0}{[ГПЭБ]_0}$	Селектив- ность (φ), %
3,0	0,945	3,17	76,0
1,0	0,926	1,08	43,0
4,0	0,910	4,44	86,0
3,4	0,932	3,65	80,0
1,8	0,900	2,0	66,1
1,6	0,900	1,78	54,4
1,0	0,216	4,63	95,0
4,0	0,220	18,2	99,9
0,5	0,223	2,24	71,0
2,0	0,227	8,8	92,0
2,0	0,421	4,75	96,0
2,0	0,78	2,56	67,0
2,0	1,0	2,0	63,0
2,0	1,4	1,5	55,6

В ходе реакции соотношение олефин: гидроперекись меняется почти на порядок (олефин в избытке), а селективность остается постоянной.

В данных условиях (рис. 4) добавки основных продуктов реакции АФ, МФК и окиси 1-нонена слабо влияют на селективность процесса. Наибольшее действие на селективность оказывает вода, образующаяся при каталитическом распаде ГПЭБ до кетона.

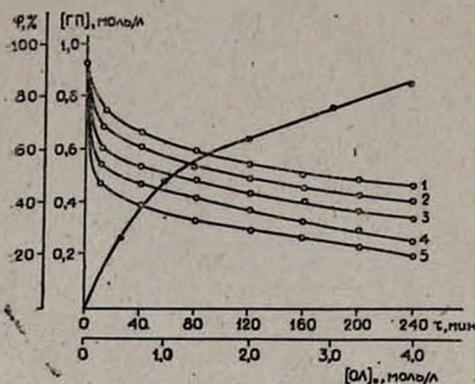


Рис. 3. Кинетические кривые расходования ГПЭБ в зависимости от начальных концентраций олефина (о).  $[ол]_0 = 1 - 0,5$ ,  $2 - 1,0$ ,  $3 - 2,0$ ,  $4 - 3,0$ ,  $5 - 4,0$  моль/л. Зависимость селективности от  $[ол]_0$  (●).

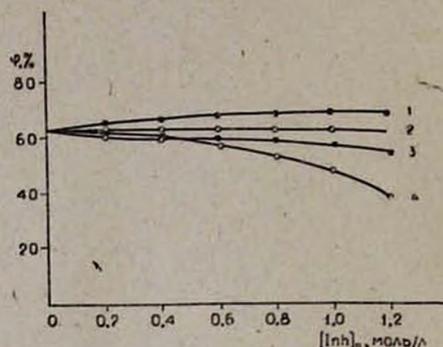
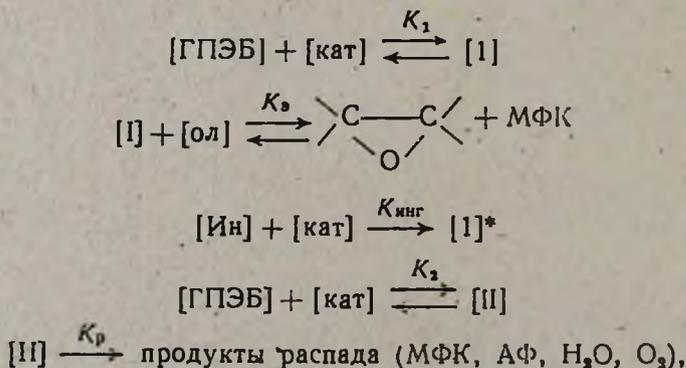


Рис. 4. Зависимости селективности эпексидирования 1-нонена от добавок продуктов реакции: 1 — МФК, 2 — АФ, 3 — окись 1-нонена, 4 —  $H_2O$ .  $T = 80^\circ$ ,  $[ГПЭБ]_0 = 1$  моль/л,  $[ол]_0 = 2,0$  моль/л,  $[кат] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Все вышеуказанные зависимости подтверждают выдвинутое ранее предположение о протекании реакции через два типа комплексов  $\{кат : ГПЭБ\}$  [6], один из которых обладает преимущественно способностью к эпексидированию, второй — к распаду ГП.

Для каждого комплекса характерны своя константа равновесия и константа скорости, что приводит к сложному виду зависимости селективности от  $[кат]_0$  и  $[ГПЭБ]_0$ .

В общем виде процесс может быть описан следующей схемой:



а материальный баланс по катализатору имеет вид  $[кат]_{общ} = [кат]_{св} + [I] + [II] + [I]^*$ .

Таким образом, селективность процесса в основном определяется протеканием основной и побочной реакций, а именно, природой образующихся двух комплексов катализатора с гидроперекисью с различными по типу связями Mo--гидроперекись, что хорошо согласуется с [7]. Соотношение же двух комплексов при больших концентрациях катализатора связано с его состоянием (находится ли катализатор в полимерной или мономерной форме).

ՆՈՆԵՆ-1-ի էթիլբենզոլի շիֆոնոկսիդացիայի էպօքսիդացման  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Դ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ի. ՅՈՒ. ԼԻՏՎԻՆՑԵՎ, Վ. Ն. ՍԱՊՈՒՆՈՎ,  
Ա. Գ. ԿՈՄԱՐՈՎ և Տ. Տ. ԱՎԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ելանյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաների ( $[ROOH]_0$ ,  $[ol]_0$ ,  $[կատ]_0$ ) ազդեցությունը նոնեն-1-ի էպօքսիդացման ռեակցիայի ընտրողականության վրա: Ցույց է տրված, որ որոշիչը հանդիսանում է օլեֆինի սկզբնական կոնցենտրացիան: Մոլիբդենի լիգանդային շրջափակվածությունը և ռեակցիայի արգասիքների ավելացումը ավելի թույլ ազդեցություն են գործում: Քննարկված են ստացված կախվածությունները:

THE SELECTIVE EPOXIDATION OF NONENE-1 WITH  
ETHYLBENZENE-HYDROPEROXIDE

THE INFLUENCE OF THE INITIAL PARAMETERS PROCESS

V. D. VARDANIAN, I. Yu. LITVINTSEV, V. N. SAPUNOV, A. G. KOMAROV  
and T. T. AVAKIAN

The influence of the initial parameters of the process ( $[ROOH]_0$ ,  $[ol]_0$ ,  $[cat]_0$ ) on the selectivity of the epoxidation reaction of the nonene-1 with ethylbenzene hydroperoxide has been investigated. It has been shown that the concentration of the olefin is the decisive parameter. The alteration of the other initial factors, as well as the ligand surrounding of the molybdenum catalyst and the addition of the reaction products have a weaker influence upon the selectivity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Propilen oxide Chem. Market Report, 1976, В., 209, п. 18, pp. 9—12.
2. Г. А. Толстиков, Реакция гидроперекисного окисления, Изд. «Наука», М., 1976.
3. В. Н. Сапунов, Я. Маргитфальви, Н. Н. Лебедев, Кин. и кат., 15, 1178 (1974).
4. Л. П. Карпенко, Б. Р. Серебряков, Р. Е. Галантерник, А. Г. Коновальчуков, ЖПХ, 48, 408 (1975).
5. В. Н. Сапунов, И. Ю. Литвинцев, Т. Т. Авакян, Л. П. Карпенко, Кин. и кат., 19, 1477 (1978).
6. В. Н. Сапунов, А. С. Кудрявцев, Н. Н. Лебедев, Кин. и кат., 19, 1077 (1978).
7. В. Н. Сапунов, А. С. Кудрявцев, И. Ю. Литвинцев, Х. М. Диалл, Тр. МХТИ, Проблемы катализа, 99, 123 (198).

## ИНГИБИРОВАННОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

Р. А. ПЕТРОСЯН, Э. Х. МУРАДЯН, В. П. КУКОЛЕВ,  
Ю. М. РОЖКОВ и Д. Е. МАРКОСЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер», Ереван

Поступило 13 VIII 1980

Методами ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа и термогравиметрии исследован молекулярный механизм фото- и термоокислительной деструкции поливинилформоля, стабилизированного *N,N'*-бис(2,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил)пиперазином различной концентрации. Определена оптимальная концентрация антиоксиданта (1 вес. %), при которой поливинилформаль обладает максимальной стабильностью.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 5.

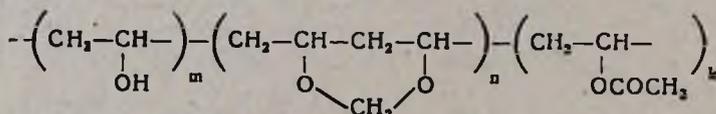
Наличие в структуре поливинилацеталей активных центров, обладающих способностью к окислительной деструкции, приводит к значительному понижению их стабильности. Для ингибирования процессов окисления применяют фенольные, аминные и фосфорсодержащие антиоксиданты, позволяющие повысить эксплуатационную выносливость изделий.

Большинство работ по старению и стабилизации поливинилацеталей [1, 2] посвящены изучению процессов термодеструкции [2], в них не рассмотрены вопросы, связанные со светостабильностью. Если учесть, что в реальных условиях эксплуатации поливинилацеталей подвергаются чаще всего комбинированному воздействию света и тепла, то актуальность подобных исследований очевидна.

В настоящей работе методами ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) изучен механизм фото- и термоокислительной деструкции поливинилформоля (ПВФ), стабилизированного *N,N'*-бис(2,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил)пиперазином (фенол 85) и его смесью с дифениламином (ДФА) и дифенилизооктилфосфитом (ДФИФ). О глубине процессов окисления судили по вискозиметрическим измерениям и определению некоторых физико-механических характеристик в ходе старения.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы ПВФ состава



$m=5,2\%$ ;  $n=78,4\%$ ;  $k=16,4\%$ , синтезированные по методу [3].

Антиоксидант (или смесь антиоксидантов) вводили в 1% раствор ПВФ непосредственно перед заливкой пленок на целлофановую подложку. Концентрация *N,N'*-бис(2,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил)пипера-

зина составляла при индивидуальном применении 0,5; 1,0; 2,0 вес. %. В другом варианте стабилизации указанный антиоксидант в количестве 0,5 вес. % комбинировали с ДФА (0,25 вес. %) и ДФИФ (0,25 вес. %) таким образом, чтобы суммарная концентрация была равна 1% от весовой доли поливинилформалия.

После испарения растворителя получали пленки толщиной 20—25 мк, которые подвергали УФ облучению полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 (220 Вт, расстояние от источника до образца 8 см).

ИК спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре «Hulger H-800» в области призмы из NaCl 4000—700  $\text{см}^{-1}$ .

Термическую стабильность образцов в динамических условиях оценивали на дериватографе системы «Паулик-Эрдей» при программировании повышении температуры со скоростью 5 град/мин от 20 до 500°. Навеска образцов составляла 100 мг.

Измерение характеристической вязкости растворов ПВФ в хлороформе проводили при 20° в вискозиметре типа Уббелоде с висязим уровнем. Прочность на разрыв ( $\tau_p$ ) и относительное удлинение ( $\epsilon_p$ ) измеряли на динамометре типа РМУ-005—1.

### Результаты и их обсуждение

Воздействие УФ облучения на ПВФ сопровождается значительными изменениями в ИК спектрах поглощения, приведенных на рис. 1. Наиболее характерно появление полос поглощения валентных колебаний гидроксильных (3300  $\text{см}^{-1}$ ) и карбонильных (1710, 1687  $\text{см}^{-1}$ ) групп, свидетельствующее о развитии процессов окислительной деструкции. Параллельно с увеличением интенсивности указанных полос наблюдается симбатное падение интенсивности полосы 2870  $\text{см}^{-1}$ , отнесенной к валентным колебаниям СН связей молекулы ПВФ [4]. Уменьшение оптической плотности этой полосы, по-видимому, связано с отщеплением лабильного водорода по месту третичного атома углерода, с которого и начинается процесс фотоокислительной деструкции.

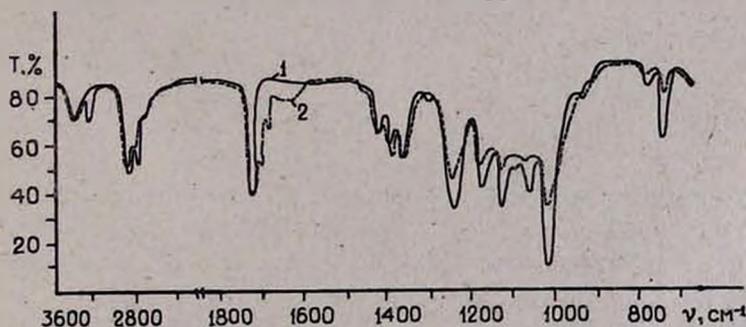


Рис. 1. ИК спектры поглощения ПВФ до (1) и после 12-часового УФ облучения (2).

Интенсивность полос 3500 и 1730  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям остаточных гидроксильных и карбонильных групп, остается при УФ облучении практически неизменной. Следовательно, эти группы, являющиеся стабильными элементами молекулярной структуры ПВФ,



Полоса поглощения  $752 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{н}} \text{СН}_2$ ) [5] оказалась весьма чувствительной к наличию кристаллической фазы. Эта полоса условно принята для определения кристалличности, т. к. в спектре растворов и расплавленного кристаллического состояния (при  $100^\circ$ ) она отсутствует. Изменение кристаллической фазы со временем УФ облучения представлено на рис. 2а.

Введение антиоксиданта *N,N'*-бис (2,5-дитрет. бутил-4-оксибензил)-пиперазина приводит к изменению кинетики старения. Это находит свое отражение, прежде всего, в падении скорости фотоокислительной деструкции в начальный период УФ облучения (рис. 2б). Для полной характеристики процесса мы ввели кинетический параметр деструкции  $\tau$  — период индукции, равный времени достижения оптической плотности полосы ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ) значения 0,1. В таблице приведены величины индукционных периодов окисления в зависимости от концентрации добавки. Оценка относительной эффективности стабилизации по результатам таблицы показывает, что оптимальным является содержание антиоксиданта—1% от массовой доли ПВФ. Дальнейшее увеличение концентрации добавки не приводит к увеличению светостабильности образца.

Таблица

Фотоокисление поливинилформая в присутствии *N,N'*-бис-(2,5-дитрет. бутил-4-оксибензил)пиперазина

Концентрация антиоксиданта, вес. %	0	0,5	1,0	2,0
Индукционный период окисления, ч	0,50	0,75	1,50	1,50

Поведение другой карбонильной полосы— $1687 \text{ см}^{-1}$ , при УФ облучении аналогично поведению полосы  $1710 \text{ см}^{-1}$  и поэтому не приводится.

На кривых дифференциально-термического анализа исследуемых образцов отмечается наличие эндотермического эффекта в интервале  $30\text{—}110^\circ$  с экстремумами при  $65^\circ$  для нестабилизированного ПВФ и  $75^\circ$  для ПВФ, содержащего 1% антиоксиданта—*N,N'*-бис (2,5-дитрет. бутил-4-оксибензил)пиперазина. Появление указанных пиков обусловлено плавлением и размягчением этих образцов при термообработке, т. е. имеет место фазовый переход, о котором говорилось при анализе ИК спектров. Поглощение тепла в этой области температур ( $30\text{—}110^\circ$ ) не приводит к потере массы образцов, определяемой по термогравиметрическим кривым ( $T_{1,25\%}$ —температура, соответствующая потере 1,25% первоначального веса, и  $T_{\text{пер}}$ —температура, соответствующая максимальной скорости потери веса—точка перегиба). Основные потери массы происходят выше  $150^\circ$  и сопровождаются проявлением на кривых ДТА экзотермических пиков окисления  $260$  и  $350^\circ$ . Для ПВФ, содержащего 1% антиоксиданта, наблюдается смещение этих пиков в сторону высоких температур— $278$  и  $395^\circ$ . Причем появление вторых экзотермических пиков окисления  $350$  и  $395^\circ$  связано с деструкцией полимерных остатков, образовавшихся на первой стадии термостарения (экзотермические пики  $260$  и  $278^\circ$ ).

Данные вискозиметрических измерений удачно коррелируют с результатами дериватографических и спектроскопических. Падение характеристической вязкости на начальном этапе УФ облучения (6—8 ч) свидетельствует о фотодеструкции ПВФ с образованием большого количества С=О групп (рис. 3а). При дальнейшем облучении, когда основная часть активных центров макромолекулярной структуры прореагировала, наблюдается увеличение характеристической вязкости, связанное со структурированием образцов. При этом кривая изменения характеристической вязкости, как и кривая роста карбонильных групп (рис. 3а), приходит к насыщению, свидетельствующему о равновесии двух молекулярных процессов — деструкции и структурирования. В данном случае оптимальной светостабильностью обладает образец, содержащий 1 вес. % антиоксиданта, для которого характерны также и оптимальные физико-механические показатели и их изменение в ходе светостарения (рис. 3б, в).

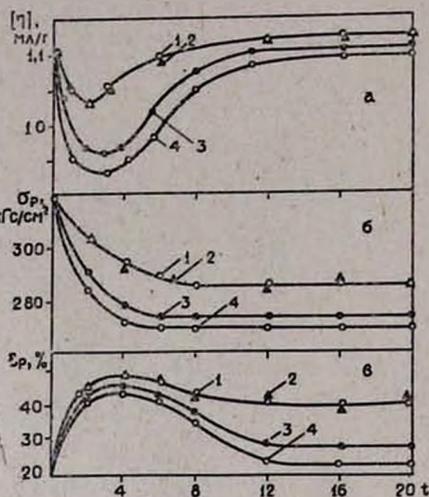


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости (а), прочности на разрыв (б) и относительного удлинения (в) ПВФ от времени УФ облучения. Количество фенола 5 (%): 1—2, 2—1, 3—0,5, 4— без антиоксиданта.

Тем не менее, индивидуальное применение указанного антиоксиданта не столь эффективно, как в смеси стабилизаторов различного механизма защитного действия. Действительно, как показали предварительные исследования (рис. 2б, кр. 5), трехкомпонентная смесь N,N'-бис-(2,5-дитрет.бутил-4-оксибензил)пиперазина с ДФА и ДФИФ значительно повышает светостабильность поливинилформала ( $\tau=14$  ч). По-видимому, мы имеем дело с синергической композицией стабилизаторов, обладающей высокой антиокислительной активностью.

### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՖՈՏՈՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Է. Կ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈՒԵՎ,  
ՅՈՒ. Մ. ՌՈԺԿՈՎ և Գ. Ն. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլֆորմալի ֆոտոթերմոքսիդացման մոլեկուլային մեխանիզմը N, N' -բիս-(2,5-դիտերտբուտիլ-4-օքսիբենզիլ)պիպերազինի (ֆենոլ 85) տարրեր կոնցենտրացիաների առկայությամբ:

Ցույց է տրվել պոլիպիփերիլֆորմալի կառուցվածքային առանձնահատկութիւնները և դեստրուկցիոն պրոցեսները նկատմամբ նրա կայունութիւն միջև եղած կապը: Որոշված է հակաօքսիդիչ օպտիմալ կոնցենտրացիան (1 կշ. %):

## INHIBITED PHOTOOXIDATION OF POLYVINYL FORMAL

R. A. PETROSSIAN, E. Kh. MOURADIAN, V. P. KOUKOLEV, Yu. P. ROZHKOVA  
and D. E. MARKOSSIAN

The molecular mechanism of photothermooxidative destruction of polyvinyl formal has been studied in the presence of *N,N'*-bis-(2,5-ditert-butyl-4-oxibenzil) piperazine (Phenol 85) of various concentrations.

A dependence between the structural characteristics of polyvinyl formal and its stability towards destructive processes has been observed. The optimal antioxidant concentration (wt. %) has been determined when polyvinyl formal acquires a maximal stability towards external effects.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 187, 192.
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 407.
3. Практикум по физике и химии полимеров, Изд. «Химия», М., 1977, стр. 93.
4. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959 стр. 357, 456.
5. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 168.

УДК 541.127+66.081.3

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА АНИОНИТОМ АМ-2Б

А. Е. АГАДЖАНЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 19 II 1980

В статических условиях исследован процесс сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б в зависимости от концентрации серебра и содержания в растворе анионов (сульфата, сульфита, тиосульфата, хлорида) и катионов (цинка, никеля, железа). Изучены основные показатели анионообмена (емкость, селективность, изотерма ионного обмена) и предложены эффективные элюенты для элюирования сорбированного комплекса.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Настоящая работа посвящена исследованию некоторых физико-химических закономерностей сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б с целью использования его в качестве сорбента для извлечения серебра из промышленных растворов и промывных вод.

Для определения эффективности работы анионита были сняты изотермы сорбции тиосульфатного комплекса серебра. Опыты проводились по следующей методике. Растворы, содержащие от 100 до 300 мг/л серебра, приводились в контакт с анионитом. Объем раствора 150 мл, навеска анионита 0,25 г, pH раствора 5—5,5, время контакта 48 ч. Установление равновесия фиксировалось путем определения концентрации серебра в растворе атомно-абсорбционным способом.

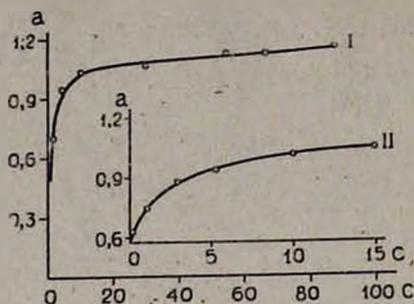


Рис. 1. Изотерма ионного обмена  $a$  (мг-экв/г),  $C$  (Ag равн., мг/л): I —  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} - \text{Cl}^-$ ; II — в увеличенном масштабе по оси абсцисс.

С увеличением концентрации серебра в исходном растворе емкость анионита по серебру возрастает (рис. 1). Форма изотермы обмена  $\text{Cl}^-$  на  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  весьма выпуклая, что говорит о высокой избирательности процесса [1].

Изучено влияние концентрации серебра в растворе на кинетику сорбции для анионита АМ-2Б в  $\text{Cl}^-$ -форме с крупностью 0,8 мм. Исследования проводились с растворами тиосульфатного комплекса серебра, содержащими 18, 36, 72, 144, 360 и 720 мг/л серебра. Во всех опытах количество металла в исходном растворе, приходящееся на 1 г смолы, составляло 4 мг-экв. При навеске смолы 0,25 г постоянство количества серебра достигалось путем изменения аликвоты исходного раствора в зависимости от его концентрации. Водородный показатель приготовленных растворов тиосульфатных комплексов серебра 5÷6, а продолжительность сорбции 50 ч. Как показали результаты исследований, для достижения максимальной нагрузки смолы необходимо, чтобы начальная концентрация серебра в растворе была не менее 20—30 мг/л. При более низком его содержании статическая обменная емкость (СОЕ) снижается. Из кинетических кривых сорбции (рис. 2) видно, что скорость обмена увеличивается с увеличением концентрации серебра в исходном растворе. В случае растворов, содержащих 18—72 мг/л Ag, равновесие достигается за 45—50 ч, а в случае 360—720 мг/л — за 12 ч. Изменение коэффициента диффузии ( $\bar{D}$ ) за время сорбции в значительной степени зависит от концентрации серебра в исходном растворе. Величина константы скорости диффузии ( $B$ ) растет с увеличением концентрации исходного раствора от  $1,11 \cdot 10^{-5}$  до  $16,63 \cdot 10^{-5}$  (табл.).

Характер зависимостей константы скорости и коэффициента диффузии от концентрации внешнего раствора можно объяснить неравномерным распределением растворенных веществ между двумя фазами. Чем больше концентрация внешнего раствора, тем больше ионов проникает внутрь каркаса [2]. Очевидно, что с увеличением концентрации внешнего раствора увеличивается скорость проникновения обменивающихся ионов из поверхностного слоя в более глубокий слой сорбента [3]. Хотя лимитирующей стадией является гелевая диффузия, на скорость суммарного

процесса оказывает влияние внешнедиффузионное торможение, о чем свидетельствуют изломы на некоторых графиках скорости сорбции (рис. 2, б).

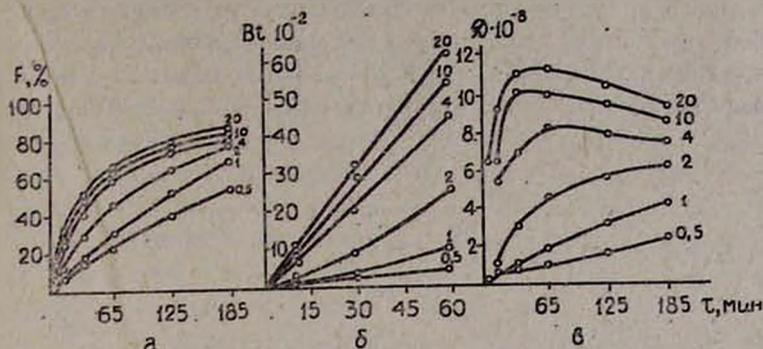


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б с различной концентрацией серебра в исходном растворе (18, 36, 72, 144, 360, 720 мг/л или соответственно 0,5; 1; 2; 4; 10; 20 мг/л). а — степень достижения равновесия  $F$ , %; б — скорость сорбции в координатах  $Vt - t$ , в — изменение коэффициентов диффузии  $\bar{D}$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ .

Таблица

Значение  $\text{СОЕ}$ ,  $\bar{D}$  и  $V$  при сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б в зависимости от концентрации  $\text{Ag}$  в исходном растворе

Концентрация раствора тиосульфатного комплекса серебра, мг/л	СОЕ		$\bar{D}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$V$ , $\text{с}^{-1}$
	мг-экв/г	масс. %		
18	2,94	10,6	$0,815 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$
36	3,38	12,2	$1,876 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$
72	3,55	12,8	$4,697 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
144	3,65	13,15	$8,43 \cdot 10^{-8}$	$11,5 \cdot 10^{-5}$
360	3,695	13,3	$10,05 \cdot 10^{-8}$	$13,71 \cdot 10^{-5}$
720	3,791	13,65	$11,46 \cdot 10^{-8}$	$15,63 \cdot 10^{-5}$

В промышленных тиосульфатных растворах, кроме комплекса серебра, возможно присутствие других анионов. Изучено влияние сульфат-, хлорид-, сульфит-, тиосульфат- и нитрат-ионов на процесс сорбции серебра. Содержание серебра в приготовленном растворе при pH 5—6 составляло 500 мг/л. Условия проведения опытов следующие: навеска воздушно-сухого анионита АМ-2Б 0,35 г, объем раствора 100 мл, время контакта раствора с анионитом 25 ч. Опыты проводились в статических условиях при непрерывном перемешивании, причем во всех опытах количество металла в исходном растворе, приходящееся на 1 г смолы, составляло 4 мг-экв. На сорбцию серебра существенное влияние оказывает как природа сопутствующих анионов, так и их концентрация (рис. 3).

Для подтверждения слабого конкурирующего влияния сульфат-ионов на сорбцию серебра, анионит АМ-2Б, насыщенный тиосульфатным комплексом серебра, подвергали элюированию 1 и 2N раствором сульфата натрия в динамических условиях. При этом скорость пропускания растворов через смолу составляла 1,5 удельных нагрузок.

Исследования показали, что в 20 удельных объемах 1 и 2N растворов сульфата натрия концентрируется лишь 6,05 и 6,69% сорбированного серебра, соответственно. В случае же растворов солей сульфита, тиосульфата, хлорида натрия и нитрата аммония 3—4 удельных объема при одинаковых условиях концентрируют 85—95% сорбированного серебра.

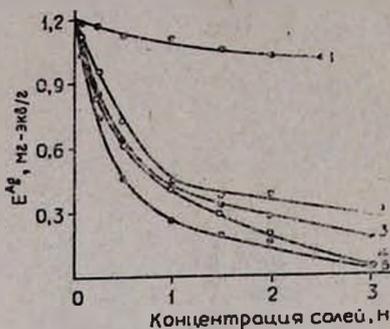


Рис. 3. Влияние природы и концентрации солей на емкость анионита АМ-2Б по серебру: 1 — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 — NaCl, 3 — Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 4 — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 — NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Проведенные исследования показали, что тиосульфат-, хлорид- и нитрат-ионы, введенные в серебросодержащие тиосульфатные растворы, подавляют сорбцию серебра. Это позволяет использовать растворы указанных солей в качестве элюента для десорбции тиосульфатного комплекса серебра из

анионообменных смол. Присутствие сульфат-ионов мало влияет на сорбцию тиосульфатного комплекса серебра.

Изучено влияние катионов никеля, кобальта, цинка и железа на сорбцию серебра из тиосульфатных растворов на анионите АМ-2Б. Из отдельных чистых тиосульфатных растворов никеля, кобальта, цинка и железа 1 г анионита поглощает (мг) 12,45 Ni, 10,3 Co, 10,8 Zn и 3,0 Fe. Такую низкую емкость анионита по указанным металлам можно объяснить тем, что поскольку эти металлы в растворе находятся в катионной форме, то происходит не ионообмен, а физическая сорбция сильных электролитов смолой. Присутствие в растворе перечисленных металлов значительно снижает емкость анионита по серебру. Так, например, если 1 г анионита из чистого раствора тиосульфатного комплекса серебра поглощает 123 мг серебра, то при содержании в исходном растворе 350 мг/л Zn или 292 мг/л Ni, 300 мг/л Co или 380 мг/л Fe емкость анионита по серебру соответственно составляет 95, 88; 97,5; 98,3 и 111,3 мг/г.

Заметное снижение емкости смолы по серебру можно объяснить конкуренцией вышеуказанных ионов, которые препятствуют сорбции тиосульфатного комплекса серебра.

При сорбции серебра из железосодержащих растворов зерно анионита в конце процесса становится красноватым за счет осаждения гидроксида железа на его поверхности.

Для предотвращения образования гидроксида железа необходимо в тиосульфатные растворы вводить комплексоны, образующие устойчивые комплексы железа.

AM-2B ԱՆԻՈՆԻՏԻ ՎՐԱ ԱՐՄԱԹԻ ԹԻՈՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ  
ՈՐՐԲՅԻԱՅԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ստատիկ պայմաններում ուսումնասիրված են AM-2B անիոնիտի վրա արծաթի: Թիոսուլֆատային կոմպլեքսի սորբցիան՝ կախված արծաթի կոնցենտրացիայից, լուծույթում դրսևող անիոններից (սուլֆատ, սուլֆիտ, Թիոսուլֆատ, քլորիդ) և կատիոններից (ցինկ, նիկել, երկաթ): Ուսումնասիրված են նաև անիոնափոխանակման հիմնական ցուցանիշները (տարողությունը, ընտրողականությունը, իոնափոխանակման իզոթերմը) և կլանված կոմպլեքսի դեսորբցման համար առաջարկված են էֆեկտիվ էլյուենտներ:

SOME REGULARITIES IN THE SILVER THIOSULPHATE  
COMPLEX SORPTION ON AM-2B ANIONITE

A. E. AGAJANIAN, K. A. TER-ARAKELIAN and G. G. BABAYAN

The sorption of the silver thiosulphate complex on AM-2B anionite depending on the silver concentration, anion (sulphate, thiosulphate, chloride) and cation (zinc, nickel, iron) contents in the solution has been studied under statistic conditions. The main ion-exchange indices (volume, selectivity, ion-exchange isotherm) have been studied and effective eluents for the desorption of the sorbed complex have been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. С. Болотников, И. В. Абрамкина, Н. Е. Денисова, В. В. Пичулевский, ЖПХ, 52, 1174 (1979).
2. Ю. П. Знаменский, Н. В. Бычков, А. И. Касперевич, в сб. «Теория ионного обмена и хроматографии», Изд. «Наука», М., 1968, стр. 15.
3. А. Н. Загородняя, К. Б. Лебедев, в сб. «Снятез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии», Алма-Ата, 1970, стр. 101.

УДК 541.183.123.2

КАТИОННЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ СОЛЯМИ  
ВИННОЙ КИСЛОТЫ

I. КАТИОННЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ДИНАТРИЕВОЙ И ДИКАЛИЕВОЙ  
СОЛЯМИ ВИННОЙ КИСЛОТЫ

Г. В. БАДАСЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН, Г. Л. КАМАЛОВ,  
А. В. МУШЕГЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН и А. С. ВАГАНСАРЯН

Ереванский завод химреактивов, Ереванский государственный университет  
Одесский государственный университет

Поступило 17 IV 1981

Предложен новый метод получения сегнетовой соли (Na, K-виннокислые) из динатриевой и дикалиевой солей винной кислоты. На изотермическом калориметре ДАК-1-1 определена теплота ее образования.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 6.



Соли винной кислоты имеют большую практическую ценность, чем и обусловлено их многотоннажное производство [1—4].

В промышленности сегнетовую соль получают следующим способом: раствор винной кислоты делят на две части, одну из которой нейтрализуют едким кали до pH 7, а вторую добавляют к полученному раствору и нейтрализуют смесь едким натром до pH 7. Упаркой из полученного раствора выделяют сегнетовую соль.

Нами предлагается новый способ получения сегнетовой соли путем смешивания эквимолярных растворов динатриевой и дикалиевой солей винной кислоты.

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и термодинамических величин реакции образования сегнетовой соли по предложенному методу.

Продукт, образовавшийся смешиванием двух нейтральных солей калия и натрия, был исследован методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-2,0 ( $\lambda$  Mo K $\alpha$ ), а термодинамические характеристики и реакции смешения проведены калориметрическими исследованиями, которые проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1B и дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 типа Кальве. Для исследований были подобраны системы солей I—IV, фазовый анализ которых показал следующее содержание кристаллизационной воды:

I	K <sub>2</sub>	В/К	0,5H <sub>2</sub> O (нейтральная соль)
I	Na <sub>2</sub>	В/К	1,5H <sub>2</sub> O (нейтральная соль)
III	1/2K <sub>2</sub>	В/К	4H <sub>2</sub> O
	1/2Na <sub>2</sub>	В/К	(получена по нашей методике)
IV	K, Na	В/К	4H <sub>2</sub> O (техническая)

При снятии калориметrogramмы вышеуказанных солей оказалось, что фазовыми переходами характеризуются только соли III и IV (рис.). В обоих случаях фазовый переход наблюдается при 61°. Он характерен для плавления солей в среде кристаллизационной воды. Об этом же упоминается в работе [5]. Исходя из интегральной интенсивности фазовых переходов вычислена теплота плавления обеих солей с использованием формулы

$$\Delta H_{пл} = \frac{\Delta H_{0,1} \cdot m_{0,1} \cdot S_{0,1}}{S_{0,2} \cdot m_{0,2}}$$

где  $\Delta H_{0,1} = 60,75$  Дж/г — энтальпия плавления олова (эталонного вещества),  $m_{0,1} = 4,9$  мг — навеска эталона,  $S_{0,1}$  — площадь пика плавления эталона,  $\Delta H_{пл}$ ,  $m_{0,2}$ ,  $S_{0,2}$  — соответствующие величины образца (сегнетовой соли),  $\Delta H_{III} = 133,14$  кДж/моль;  $\Delta H_{IV} = 136,59$  кДж/моль.

Значение теплоты, а также температуры фазового перехода обеих солей свидетельствует об их идентичности. Дифрактограммы солей III и IV также идентичны и согласуются с данными рентгенометрической картотеки из [6] для сегнетовой соли. В таблице приведены рентгенографические данные образца III.

Образование сегнетовой соли на основе динатриевой и дикалиевой солей винной кислоты в водной среде можно представить как реакцию дисмутации, в которой происходит обмен катионов между солями. С этой точки зрения интересно изучить тепловой эффект химической реакции между двумя нейтральными солями в водной среде. Тепловой эффект реакции был определен смешением 1N водных растворов нейтральных солей на калориметре ДАК-1-1.

Таблица

Рентгенографические данные образца III

№ линии	Межплоскостные расстояния $d$ , Å	Интенсивность $I$ , %
1	6,12	48
2	5,52	100
3	4,31	28
4	3,81	43
5	3,04	52
6	2,75	90
7	2,56	48
8	2,30	28
9	2,22	24
10	1,90	19
11	1,66	28

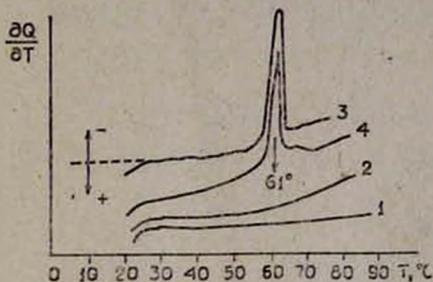


Рис. Калориметрограммы солей I—IV.

При смешивании растворов концентрация катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  уменьшается, а аниона  $\text{VK}^{-2}$  остается постоянной. Теплота выделения при смешивании будет складываться из теплот разбавления ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и теплоты реакции.

$$Q_{\text{смеси}} + Q_{\text{Na}} + Q_{\text{K}} + Q_{\text{реак}}$$

Интегральные теплоты разбавления 1N растворов солей в 2 раза составили

$$Q_{\text{Na}^+} = -0,377 \text{ кДж/моль}$$

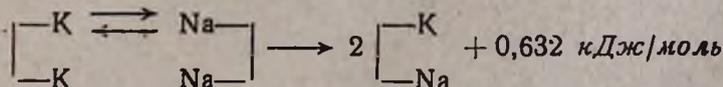
$$Q_{\text{K}^+} = -0,217 \text{ кДж/моль}$$

С учетом величин  $Q_{\text{Na}^+}$  и  $Q_{\text{K}^+}$  определили теплоту реакции

$$Q_{\text{реак}} = 0,6321 \text{ кДж/моль}$$

Экзотермичность процесса свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса.

Исходя из общих соображений можно предложить механизм образования сегнетовой соли из смешения нейтральных солей



По всей вероятности, в процессе образования сегнетовой соли из нейтральных солей происходит катионный обмен между ними, и смешанный состав катионов стабилизирует молекулу, т. е. реакция протекает по энергетически более выгодному направлению в сторону образования смешанного состава катионов.

## ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱՆԱԿՈՒՄԸ ԳԻՆԵԹՔՎԻ ԱՂԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

1. ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱՆԱԿՈՒՄԸ ԳԻՆԵԹՔՎԻ ԴԻԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՎ ԳԻՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

2. Վ. ՌԱԴԱՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՔՐԻՆԵՅԱՆ, Գ. Լ. ԿԱՄԱԼՈՎ,  
Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Ս. ՎԱԳԱՆՍԱՐՅԱՆ

Առաջարկված է սեգնետյան (Na, K-գինեթթվական) աղի ստացման նոր արդյունաբերական մեթոդ:

ԴԱԿ—1—1 իզոթերմիկ կալորիմետրով որոշված է գինեթթվի դինատրիումական և դիկալիումական շեղոք աղերից սեգնետյան աղի առաջացման ջերմությունը:

## CATION EXCHANGE BETWEEN TARTRATES

### I. CATION EXCHANGE BETWEEN DISODIUM AND DIPOTASSIUM TARTRATES

G. V. BADASSIAN, S. M. GABRIELIAN, G. L. KAMALOV,  
A. V. MUSHEGIAN, G. G. GRIGORIAN and A. S. VAGANSARIAN

A new method for the production of potassium and sodium tartrates has been proposed.

Roentgenostructural and calorimetric methods have been used to identify the salts by measuring the melting points and the heat which were found to be in close agreement with literature data.

The heat of formation of potassium and sodium tartrates from neutral di-sodium and di-potassium tartrates has been determined by an isothermal calorimeter DAD-1-1.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. B. Saubester, Metal Finishing, 60, 49 (1962).
2. C. R. Holt, B. J. Jonsen, British Plastics, 37, 498 (1964).
3. В. М. Виокуров, Химические методы серебрения зеркал, Оборонгиз, М., 1950 стр. 35.
4. Б. Потрехл, З. Дигрих, И. Тамхина, Нанесение металлических покрытий на пластмассы, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 35.
5. Краткая химическая энциклопедия, том IV, 2 изд., М., 1933, стр. 774.
6. X-Ray Diffraction Data Cards, ASTM.

УДК 547.320+233

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

### ХСІ. ЗАМЕЩЕНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ В РЯДУ АЛЛЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ЕНИНОВЫХ ДИАМИНОВ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

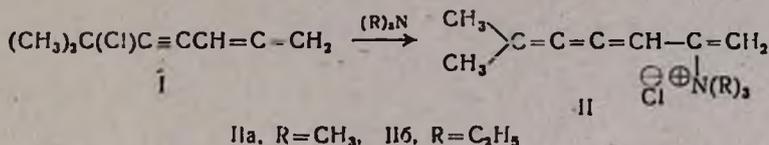
Поступило 3 XII 1981

Показано, что замещение хлора аминами в 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ине протекает с перегруппировкой с образованием винилбутатриенов. В случае диметиламина наблюдается стереоселективное образование N,N,N',N',6-пентаметил-2-гептен-4-ин-2,6-диамина.

Реакция замещения-перегруппировки с участием винилацетиленовых хлоридов и аминов является одним из единичных примеров винилацетилен-бутатриеновой перегруппировки [1, 2].

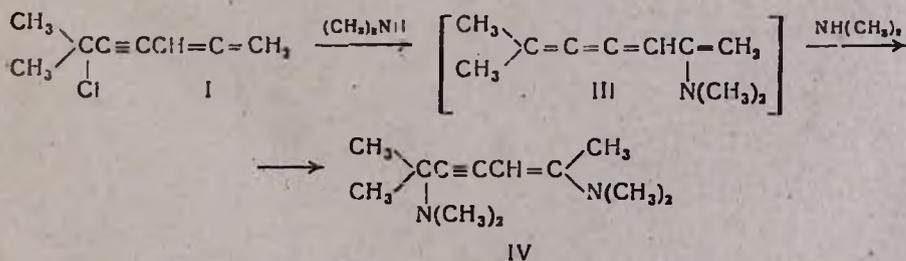
В предыдущем сообщении нами указывалась возможность протекания подобной реакции в аллилацетиленовых системах [3]. В настоящей работе сделана попытка расширения области распространения вышеназванной реакции, а также синтеза функционально замещенных винилбутатриенов.

Исследования показали, что взаимодействие 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина (I) с третичными аминами приводит к неустойчивым четвертичным аммониевым солям винилбутатриеновой структуры II—продуктам замещения с 1,5-перегруппировкой.



В ИК спектре соединений II имеются полосы поглощения бутатриеновой группировки при 2055 см<sup>-1</sup> и двойной связи при 1600—1610, 890—920 и 3100—3110 см<sup>-1</sup>.

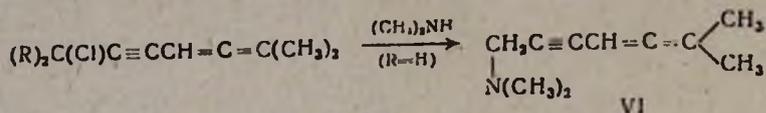
Взаимодействие I с диметиламином при 0 ÷ -10° и соотношении реагентов 1 : 4 приводит к N,N,N',N',6-пентаметил-2-гептен-4-ин-2,6-диамину (IV) с высоким выходом, т. е. с одним молем I в реакцию вступают два моля амина. Продукт эквимольного взаимодействия исходных соединений выделить перегонкой не удалось также при уменьшении концентрации диметиламина. При этом опять-таки выделяется IV, но с меньшим выходом, а также исходный хлорид и смола. ИК спектр сырой смеси содержал полосу при 2050 см<sup>-1</sup>, относящуюся к бутатриеновой группировке. На основании этих данных нами предлагается следующая схема реакции:



Первая стадия представляет собой замещение-перегруппировку, протекающую связыванием амина с *sp*-гибридизованным атомом аллиеновой системы и приводящую к винилбутатриеновому амину III. На второй ступени происходит 1,6-присоединение диметиламина к III с образованием енинового диамина IV. Исключительная лабильность III в условиях реакции, по-видимому, обусловлена наличием енаминной группы, которая вызывает поляризацию бутатриеновой группировки и способствует присоединению амина. Эта гипотеза легко объясняет устойчивость в аналогичных условиях простых аминобутатриеновых [1] и ви-

нилбутатриеновых четвертичных аммониевых солей, у которых отсутствует енаминная группа.

В пользу предположения о том, что на первой стадии взаимодействия I с диметиламином имеет место винилацетилен-бутатриеновая перегруппировка, свидетельствует инертность хлорида Va и факт образования продукта замещения без перегруппировки из Vб в условиях реакции.



Va. R = CH<sub>3</sub>, Vб. R = H

В обоих случаях перегруппировка не наблюдается, по-видимому, вследствие повышенной плотности электронного облака на центральном *sp*-гибридизованном атоме углерода алленовой системы.

Заслуживает внимания тот факт, что ПМР спектр енинового диамина IV содержит пять синглетов. Основываясь на литературных данных [4, 5], можно было с уверенностью предположить, что E- и Z-изомеры IV должны давать существенно различные ПМР спектры, отличающиеся по крайней мере химическими сдвигами заместителей у двойной связи. Следовательно, наблюдаемое количество сигналов свидетельствует о наличии одной из геометрических форм, поскольку в случае смеси E- и Z-изомеров спектр существенно усложнился бы. К сожалению, имеющиеся спектральные данные не позволяют остановить выбор на одном конкретном изомере. Прибегая к помощи литературных данных ПМР спектров E- и Z-диметил-1-пентен-3-иниламинов, содержащих синглеты от N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 2,74 и 2,45 м. д. соответственно [4], можно сделать предположение о реализации E-конфигурации енинового диамина IV, имеющего в ПМР спектре сигнал от аналогичной группы при 2,75 м. д.

### Экспериментальная часть

ИК спектры получены в тонком слое или в растворе CCl<sub>4</sub> на приборе UR-20. Приведены полосы поглощения  $\nu$  и  $\delta$  в см<sup>-1</sup>. Масс-спектр диамина IV снят на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 20 эВ, температура напуска 60°. Спектры ПМР получены в растворах D<sub>2</sub>O (II а и б) и CCl<sub>4</sub> на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Значения химических сдвигов приведены в м. д. шкалы  $\delta$  относительно ТМС (внутренний стандарт). УФ спектр IV снят в этаноле на приборе «Specord».

6-Метил-4,5-гептадиен-2-ин-1-ол, необходимый для получения хлорида Vб, синтезирован по известной методике [6] взаимодействием пропаргилового спирта и 3-хлор-3-метил-1-бутина. Выход 20,5%, т. кип. 78–80°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5365. Найдено %: С 79,66%; Н 8,06. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Вычислено %: С 79,33; Н 7,44. ИК спектр: 1968 (CH=C=C), 2228 (—C≡C—). ПМР спектр: 1,63 д (6H, J=3 Гц), 3,6 с. ушир. (1H), 4,2 д (2H, J=2,5 Гц), 5,15 с. м. (1H).

1-Метилиден-5-метил-2,3,4-гексатриенилтриметиламмоний хлористый (IIa). К 3 г (0,021 моля) хлорида I [7] добавляют 1,23 г (1,021

моля) триметиламина при  $-10^{\circ}$ . Смесь выдерживают при  $0^{\circ}$  и закрытой склянке 1 сутки, образовавшуюся соль фильтруют, промывают абс. эфиром и высушивают в вакууме. Получают 3,6 г (85,7%) IIa в виде белых, гигроскопических кристаллов, темнеющих и разлагающихся на воздухе и при нагревании. Найдено %: С 66,11; Н 9,01; N 7,07; Cl 17,45.  $C_{11}H_{18}NCl$ . Вычислено %: С 66,16; Н 9,02; N 7,01; Cl 17,79. ИК спектр: 2055 ( $\text{>C=C=C=CH}$ ), 1610, 890, 3110 ( $\text{>C=CH}_2$ ). ПМР спектр:

1,97 м  $[(CH_3)_2C]$ , 3,38 с  $[N(CH_3)_3]$ , 5,59 м (2H), 5,9 м (1H).

1-Метилден-5-метил-2,3,4-гексатриенилтриэтиламоний хлористый (IIб). Смесь 1,5 г (0,01 моля) I и 1,05 г (0,01 моля) триэтиламина выдерживают 1 сутки при  $0^{\circ}$ , затем 2 суток при  $20^{\circ}$ . После обработки, аналогичной предыдущей, выделено 1,8 г (70,6%) IIб: т. пл.  $158^{\circ}$  (разл.). Найдено %: С 69,28; Н 10,30; N 5,56; Cl 15,09.  $C_{14}H_{24}NCl$ . Вычислено %: С 69,56; Н 9,93; N 5,79; Cl 14,59. ИК спектр: 2055 ( $\text{>C=C=C=CH-}$ ), 1600, 920 ( $\text{>C=CH}_2$ ). ПМР спектр: 1,16 т ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J=7$  Гц), 1,97 м  $[(CH_3)_2]$ , 3,56 кв. ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J=7$  Гц), 5,57 м (2H), 5,85 м (1H).

Найдено %: С 74,45; Н 11,12; N 13,9.  $C_{12}H_{22}N_2$ . Вычислено %: С 74,22;

Взаимодействие I с диметиламином. а) К смеси 9 г (0,063 моля) хлорида I и 30 мл абс. эфира добавляют при  $-5^{\circ}$  11,3 г (0,25 моля) диметиламина. Смесь выдерживают в закрытой ампуле при  $0^{\circ}$  24 ч, затем ампулу вскрывают, содержимое разбавляют абс. эфиром, фильтруют и перегоняют. Выделяют 7,8 г (63,9%) IV, т. кип.  $89-90^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5315. Найдено %: С 74,45; Н 11,12; N 13,9.  $C_{12}H_{22}N_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 11,3; N 14,4. ИК спектр: 2180, 2210 ( $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ), 3060, 1610 ( $\text{-CH=C<}$ ). ПМР спектр: 1,30 с  $[(CH_3)_2C]$ , 2,0 с. ушир. ( $\text{CH}_2\text{C=}$ ),

2,19 с  $[(CH_3)_2N-C]$ , 2,75 с  $[(CH_3)_2N-C=CH]$ , 4,08 с. ушир. ( $\text{-CH=}$ ).

УФ спектр:  $\lambda$  343 нм ( $\epsilon=14000$ ).  $M=194$  (масс-спектрометрически).

б) К смеси 3 г (0,021 моля) хлорида I и 10 мл абс. эфира при  $-5^{\circ}$  добавляют 0,9 г (0,021 моля) диметиламина. Вышеописанным образом выделяют 1,2 г (40%) хлорида I, т. кип.  $33-35^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5130; 1,0 г (24,6%) IV, т. кип.  $90-91^{\circ}/1$  мм. Остаток после перегонки 1,1 г.

в) К смеси 3 г (0,021 моля) хлорида I и 10 мл абс. эфира при  $-5^{\circ}$  добавляют 0,45 г (0,01 моля) диметиламина. Через 15 мин смесь фильтруют, от фильтрата удаляют эфир на холоду, добавляют 5 мл  $CCl_4$  и снимают ИК спектр. Обнаружена полоса при  $2050$   $cm^{-1}$ .

7-Хлор-2-метил-2,3-гептадиен-5-ин (Vб). К смеси 4,2 г (0,022 моля) *p*-толуолсульфохлорида и 15 мл ДМФА в токе азота добавляют по каплям 1,6 г (0,02 моля) сухого пиридина, затем при  $25-28^{\circ}$  2,5 г (0,02 моля) 6-метил-4,5-гептадиен-2-ин-1-ола. Полученную смесь перемешивают в атмосфере азота 4 ч при  $25^{\circ}$ , затем добавляют 5 г безводного хлористого лития и нагревание продолжают еще 2 ч при  $40-45^{\circ}$ . Смесь выливают в 30 мл ледяной воды, экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают водой, 5% HCl, водой и высушивают над  $CaCl_2$ . После удаления

эфира и перегонки остатка в вакууме получают 1,9 г (67,8%) V6, т. кип. 45—48°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5470. Найдено %: С 68,73; Н 6,53; Cl 25,23.  $C_8H_9Cl$ . Вычислено %: С 68,32; Н 6,40; Cl 25,26. ИК спектр: 1960 ( $-CH=C=C<$ ), 2230 ( $-C\equiv C-$ ). ПМР спектр: 1,72 д (6H,  $J=3,5$  Гц), 4,3 д (2H,  $J=2,5$  Гц), 5,18 м (1H).

6-Метил-4,5-гептадиен-2-инилдиметиламин (VI). К смеси 0,5 г (0,0035 моля) V6 и 4 мл абс. эфира добавляют 0,64 г (0,014 моля) диметиламина при  $-5^\circ \pm -10^\circ$ . Смесь выдерживают при  $0^\circ$  24 ч, затем фильтруют и перегоняют. Выделяют 0,5 г (96,1%) VI, т. кип. 53—55°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5165. Найдено %: С 80,43; Н 10,12; N 9,43.  $C_{10}H_{15}N$ . Вычислено %: С 80,53; Н 10,06; N 9,39. ИК спектр: 1965 ( $>C=C=CH$ ) 2210, 2230 ( $-C\equiv C-$ ). ПМР спектр: 1,78 д (6H,  $J=3$  Гц) 2,24 с (6H), 3,32 д (2H,  $J=2$  Гц), 5,1 м (1H). В аналогичных условиях хлорид Va, синтезированный по [7], с диметиламином не реагирует.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XCI. ՄԻ ԵԱՐՔ ԱԼԵՆԻԱՑԵՏԻՆԵԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱՈՒՄ ՎԵՐԱՄՄԱՎՈՐՄԱՄԲ ԵՆԵԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԵՐԵՈՇՏԵՐՈՂԱԿԱՆ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 6-քլոր-6-մեթիլ-1,2-հեպտադիեն-4-ինում քլորի տեղակալումն ամիններով ընթանում է վերախմբավորմամբ՝ առաջացնելով վինիլըրոտատրիններ: Դիմեթիլամինի դեպքում նկատվում է N, N, N', N'-6-պենտամեթիլ-2-հեպտեն-4-ին-2, 6-դիամինի ստերեոընտրողական առաջացում:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XCI. SUBSTITUTION-REARRANGEMENT REACTION IN THE SERIES OF ALLENYNIC CHLORIDES. STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF ENYNIC DIAMINES

A. P. KHRIMIAN, A. V. KARAPETIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown, that the substitution of chlor atom in 6-chloro-6-methyl-1,2-heptadien-4-yne by amines proceeds through the rearrangement, leading to vinylbutatrienes. In the case of dimethylamine the stereoselective formation of N,N,N',N',6-pentamethyl-2-hepten-4-yn-2,6-diamine is observed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, *Angew. Chem.*, 75, 1034 (1963).
2. Շ. Օ. Բադանյան, Ա. Մ. Խրիմյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 27, 625 (1975).
3. Ա. Մ. Խրիմյան, Ա. Վ. Կարապետյան, Շ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 34, 40 (1981).
4. А. А. Перов, И. А. Маретина, И. А. Погоржельский, *ЖОрХ*, 2, 1757 (1966).
5. M. Bertrand, Ch. Rouver, *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 220.
6. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, 913.
7. Ա. Մ. Խրիմյան, Շ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 31, 682 (1978).

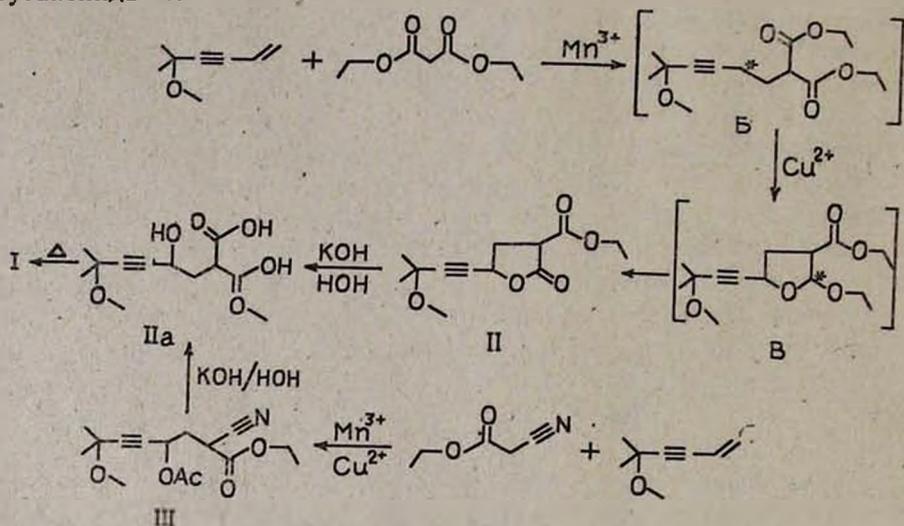


Таким образом, лактонизация двойной связи модельного соединения протекает аналогично соответствующей реакции олефинов [9].

Взаимодействие метилового эфира ДМВЭК с диэтиловым эфиром малоновой кислоты в присутствии окислительной системы ацетат  $Mn^{3+}$  — ацетат  $Cu^{2+}$  при 70—75° приводит к 2-карбэтокси-4-(3-метил-3-метокси-1-бутинил-бутанолиду) (II) с выходом 43%.

Образование II происходит в результате атаки  $\alpha,\alpha$ -дикарбэтоксиметильного радикала по двойной связи исходного соединения с последующей окислительной циклизацией пропаргильного радикала B по карбэтоксильной группе. Образовавшийся вторичный радикал B стабилизируется дезэтилированием с образованием II.

Следует отметить, что данная реакция является первым примером циклизации промежуточных частиц, сопряженных с кратными связями по карбэтоксильной группе [6—8]. Вместе с этим промежуточный радикал B в отличие от аналогичных интермедиатов в реакциях ацетилацетона и ацетоуксусного эфира не депротонируется с образованием производных 4,5-дигидрофурана [6—8], а дезалкилируется, приводя к производному бутанолида II.



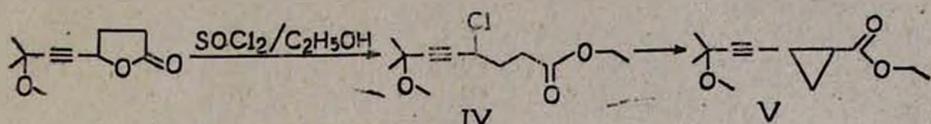
Соединение II под действием водно-спиртовой щелочи подвергалось дециклизации-омылению, приводящему к соответствующей оксидикислоте IIa. Последняя при перегонке циклизовалась в искомый лактон I с выходом 65%.

Реакция модельного соединения с этиловым эфиром циануксусной кислоты в аналогичных условиях приводит к этиловому эфиру 2-циано-4-ацетокси-7-метил-7-метокси-5-октиновой кислоты (III) с выходом 44%. Данная реакция является первым примером образования продукта с линейной структурой в реакциях  $\alpha,\alpha$ -диоксикалькильных радикалов с сопряженными енинами [6—8]. Омыление III в аналогичных условиях приводит к оксидикислоте IIa, циклизующейся в лактон I с выходом 75%.

Попытка вовлечь в реакцию динитрил малоновой кислоты не увенчалась успехом, т. к. в условиях реакции (70°, уксусная кислота) наблюдалось омыление нитрильных групп, приводящее к смеси продуктов.

Таким образом, выход искомого лактона I через две стадии составляет для диэтилового эфира малоновой и этилового эфира циануксусной кислот соответственно 28 и 33%. Следовательно, при одинаковом выходе продукта I метод прямой лактонизации по сравнению с двумя другими оказывается предпочтительнее вследствие одностадийности процесса и дешевизны применяемых реагентов.

На основе лактона I проведен также синтез соединения V с потенциальной пиретроидной активностью по схеме, аналогичной синтезу этилового эфира 2-(2,2-дихлорвинил)-3,3-диметилциклопропанкарбоновой кислоты [10]. Кислотным расщеплением I под действием тионила хлористого в этаноле получен этиловый эфир 4-хлор-7-метил-7-метокси-5-октиновой кислоты IV.



Последнюю 1,3-дегидрохлорированием превращали в эфир 2-(3-метил-3-метокси-1-бутинил)циклопропанкарбоновой кислоты V.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в четыреххлористом углероде на спектрометре «Perkin-Elmer R-12 В» (60 МГц). Химические сдвиги приведены в м. д. (шкала  $\delta$ ) относительно ТМС, КССВ—в Гц. ИК спектры чистых веществ получены в тонком слое на спектрометре UR-20, масс-спектры—на MX-1303 с энергией ионизирующих электронов 30 эВ. ГЖХ анализ проведен на хроматографе «Цвет-104» с катарометром на колонках (2 м × 3 мм) с насадкой 5% SE-30 (Chromaton N-AW-DMCS, 0,200—0,250 мм) для соединений I—IV и 15% Apiezon L. (Chromaton N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм) для соединения V, газ-носитель—гелий. ТСХ анализ выполнен на пластинках Silufol UV-254, элсент—эфир, обнаруженне парами йода. Константы соединений I—V приведены в таблице.

Таблица

Константы соединений I—V

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/1 мм	$n_D^{20}$	$R_f$	ГЖХ: Т, °С V, мл/мин; $t_{удерж}$ , мин	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
I	33	110	1,4748	0,48	195; 23; 5,4	65,7	7,90	65,93	7,69
II	43	159—163	1,4610	0,66	195; 30; 26,1	61,53	7,36	61,42	7,09
III*	44	152—155	1,4650	0,53	217; 23; 7,2	61,23	7,27	61,02	7,12
IV	83	98—99	1,4650	0,75	182; 22; 10,2	58,08	8,16	58,42	7,7
V	60	76—77	1,4618	0,79	193; 20; 10,8	68,50	8,91	68,57	8,57

\* Найдено %: N 4,67. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N. Вычислено %: N 4,74.

4-(3-Метил-3-метокси-1-бутинил)-бутанолид (I). К раствору 150 г ацетата калия в 500 мл уксусной кислоты прибавляют 26,8 г (0,1 моля) Мп (ОАс)<sub>3</sub>·2Н<sub>2</sub>О и 6,2 г (0,05 моля) метилового эфира ДМВЭК. Реакционную смесь нагревают в атмосфере аргона при 125° 4 ч (до просветления реакционной смеси). После охлаждения реакционную смесь обрабатывают водой, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 3,0 г I. Спектр ПМР: 1,35 с (6H, 2СН<sub>3</sub>), 2,0—2,65 м (4H, 2СН<sub>2</sub>), 3,22 с (3H, ОСН<sub>3</sub>), 5,10 т. расщ. (1H, СН), J<sub>СН,СН</sub>, 7,0. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2245 (С≡С), 1788 (С=О лактон. кольца), МС: М<sup>+</sup> 182.

2-Карбэтокси-4-(3-метил-3-метокси-1-бутинил)-бутанолид (II). К раствору 1,5 г (7 ммоль) Си(ОАс)<sub>2</sub>·2Н<sub>2</sub>О в 65 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют 26,8 г (0,1 моля) Мп(ОАс)<sub>3</sub>·3Н<sub>2</sub>О, 32,0 г (0,2 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и 12,4 г (0,1 моля) метилового эфира ДМВЭК. Смесь перемешивают в инертной атмосфере при 70—75° до перехода коричневой окраски раствора в голубую (20 мин). Затем реакционную массу фильтруют, фильтрат обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают. Остаток (10,0 г) перегоняют и выделяют 7,0 г II.

Соединение II выделено также с помощью колоночной хроматографии на стеклянной колонке (внутренний диаметр 2,0 см), заполненной 50,0 г Silica Gel Woelm (70—120 мкм), элюент—бензол-ацетат, 12:1 (общий объем 260 мл), скорость подвижной фазы 2 мл/мин. Из 1,5 г сырого продукта получают 1,14 г (65,0%) II. ПМР спектр: 1,22 т (3H, СН<sub>3</sub>), 1,35 с (6H, 2СН<sub>3</sub>), 2,26 т (2H, СН<sub>2</sub>), 3,25 с (3H, ОСН<sub>3</sub>), 3,42 т (1H, СН), 4,18 кв (2H, ОСН<sub>2</sub>), 5,42 т (1H, ОСН). J<sub>СН,СН</sub>, 7,0, J<sub>СН,СНО</sub> 7,0, J<sub>СН,СНО</sub> 7,0. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2250 (С≡С), 1788 (С=О лактон. кольца), 1740, 1750 (СООС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>).

Этиловый эфир 2-циано-4-ацетокси-7-метил-7-метокси-5-октиновой кислоты (III). Аналогично из 1,5 г (7 ммоль) Си(ОАс)<sub>2</sub>·2Н<sub>2</sub>О в 65 мл уксусной кислоты, 26,8 г (0,1 моля) Мп(ОАс)<sub>3</sub>·2Н<sub>2</sub>О, 22,6 г (0,2 моля) этилового эфира циануксусной кислоты и 12,4 г (0,1 моля) метилового эфира ДМВЭК перегонкой получают 6,5 г III. Спектр ПМР: 1,32 т (3H, СН<sub>3</sub>), 1,36 с (6H, 2СН<sub>3</sub>), 2,05 с расщ. (3H, ОСОСН<sub>3</sub>), 2,38 т (2H, СН<sub>2</sub>), 3,25 с (3H, ОСН<sub>3</sub>), 3,4—3,8 м (1H, СН), 4,30 кв (2H, СН<sub>2</sub>), 5,61 т (1H, ОСН), J<sub>СН,СН</sub>, 7,0, J<sub>СН,СНО</sub> 7,0, J<sub>СН,СН</sub> 7,0. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2256 (С≡N), 1740 (СООС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>).

Омыление 2-карбэтокси-4-(3-метил-3-метокси-1-бутинил)-бутанолида. В круглодонной колбе с обратным холодильником кипятят 4 ч смесь 4,6 г (0,018 моля) II, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали, 10 мл воды и 20 мл этилового спирта. После окончания реакции отгоняют в слабом вакууме основную массу спирта. Остаток растворяют в минимальном объеме воды и при 0° подкисляют 20% раствором Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до рН 1. После этого реакционную смесь высаливают (NaCl), многократно экстрагируют эфиром, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфир упаривают. ИК спектр остатка, см<sup>-1</sup>: 3400—3300 (ОН), 3200—2500 (СООН). Перегонкой получают 2,0 г (65%) I.

Омыление этилового эфира 2-циано-4-ацетокси-7-метил-7-метокси-5-октиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 1,3 г (0,004 моля)

III, 2,24 г (0,04 моля) едкого кали, 3 мл воды и 5 мл этилового спирта получают 550 мг (75%) I.

*Этиловый эфир 4-хлор-7-метил-7-метокси-5-октиновой кислоты (IV)*. Смесь 4,0 г (0,022 моля) I и 10,3 г тионилхлорида нагревают 3 ч на водяной бане, затем охлаждают реакционную массу и добавляют 5 мл этилового спирта. Нагревают еще 2 ч и отгоняют основное количество спирта. Остаток перегоняют, получают 4,5 г IV. Спектр ПМР: 1,20т(3H, CH<sub>3</sub>), 1,36 с (6H, 2CH<sub>2</sub>), 2,05—2,60 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 3,22 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4,08 кв (2H, OCH<sub>2</sub>), 4,64 т (1H, CHCl), J<sub>CH,CH</sub>, 7,0, J<sub>CH,CH</sub>, 7,0. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1730 (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2250 (C≡C).

*Этиловый эфир 2-(3-метил-3-метокси-1-бутилил)циклопропанкарбоновой кислоты*. 0,74 г (0,032 моля) натрия растворяют в 30 мл этилового спирта, затем прикапывают 4,0 г (0,016 моля) IV и нагревают при 80° 2 ч. Отгоняют основное количество спирта, обрабатывают водой, экстрагируют эфиром (5×25 мл), сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Перегонкой получают 2,0 г V. Спектр ПМР: 1,22 т (3H, CH<sub>3</sub>), 1,27 с (6H, 2CH<sub>2</sub>), 1,76 т (2H, CH<sub>2</sub>), 3,15 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4,06 кв (2H, OCH<sub>2</sub>). ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2245 (C≡C), 1730 (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 850, 1010 (циклопропановое кольцо). МС: М<sup>+</sup> 210.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXVI. ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԼԱԿՏՈՆԱՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

Գ. Գ. ՄԵԼԻԿԻԱՆ, Դ. Ա. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի փոխազդեցությունը քացախաթթվի և մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի հետ Mn<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> օքսիդիչ համակարգի ներկայությամբ բերում է γ-բուտանոլիդի ածանցյալների, իսկ ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի հետ՝ 2-ցիան-4-ացետօքսի-7-մեթիլ-7-մեթօքսի-5-օկտինաթթվի էթիլէսթերի: Կատարվել է ստացված միացությունների մի շարք փոխարկումներ:

### REACTIONS OF UNTATURATED COMPOUNDS

LXXXVI. THE ELABORATION OF THE METHOD OF DIMETHYL-VINYLETHTHNYLCARBINOL LACTONIZATION

G. G. MELIKIAN, D. A. MKRTCHIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that interaction of dimethylvynylethynylcarbinol with acetic and diethylester of malonic acid in the presence of manganese (III) acetate brings to the derivatives of γ-butanolide. Analogous reaction of ethyl ester of cyanoacetic acid resulted in ethyl ester of 2-cyano-4-acetoxy-7-methyl-7-methoxy-5-octynoic acid. Some reactions of compounds obtained have been investigated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Ежов, С. Н. Данышин, П. Ф. Поташиников, Г. А. Сокольский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 23, 225 (1978).
2. A. R. Pinder, Chem. Rev., 64, 551 (1964).
3. В. М. Березовский, Химия витаминов, М., 1973, 19.

4. I. H. Tumlinson, M. G. Klein, R. E. Doolittle, A. T. Proveau, *Science*, 789 (1977).
5. W. H. Pirkle, E. Adams, *J. Org. Chem.*, 44 (13), 2169 (1979).
6. Г. Г. Меликян, Д. А. Мкртчян, Ш. О. Баданян, *ХГС*, 1980, 884.
7. Г. Г. Меликян, Д. А. Мкртчян, Ш. О. Баданян, *ХГС*, 1982, 19.
8. Г. Г. Меликян, Д. А. Мкртчян, Ш. О. Баданян, *Арм. хим. ж.*, 34, 1011 (1981).
9. E. I. Helba, R. M. Dessau, W. I. Koehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5905 (1968).
10. A. Buder, *Aldrichimico Acta*, 9, № 3; 49 (1976).

УДК 547.724.3

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### Л. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ С АМИНОСОЕДИНЕНИЯМИ

А. М. ДЖАНДЖАПАНЯН, А. А. АВETИСЯН, Б. К. КАСПАРЯН  
и М. Т. ДАНГЯН

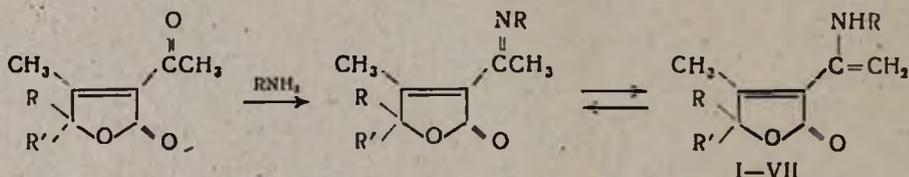
Ереванский государственный университет

Поступило 18 VII 1980

Получены имины, аминокетоны и амиды, содержащие лактонное кольцо, исходя из 2-ацетил-, 2-бромацетил- и 2-хлорформил-2-бутен-4-олидов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

В продолжение работ по химическим превращениям функционально замещенных ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов [1, 2] показано, что при нагревании в этиловом спирте 2-ацетил-2-бутен-4-олид конденсируется с тиомочевинной, тиосемикарбазидом, 4-карбо-N,N-диэтиламиноэтоксанилином и их гидрохлоридами. Реакции с тиомочевинной и тиосемикарбазидом протекают только за счет кетонного карбонила, что наблюдалось и ранее для других случаев [2].

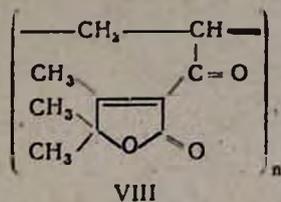


Реакции тех же бутенолидов с *p*-аминобензолсульфонамидом и 2-амино-1,3-диокси-1-(4-нитрофенил)пропаном протекают лишь при кипячении смеси компонентов в ледяной уксусной кислоте.

В ИК спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения, характерные для лактонного карбонила (1745—1750  $\text{см}^{-1}$ ), C=C связи (1654—1662  $\text{см}^{-1}$ ), NH<sub>2</sub> группы (3250—3365  $\text{см}^{-1}$ , для I—IV и VI), бензольного ядра (1580—1600  $\text{см}^{-1}$ , для V, VI), групп OH и NO<sub>2</sub> (3270 и 1380  $\text{см}^{-1}$ , для VII), а также концевой винильной группы (875—950  $\text{см}^{-1}$ ), свидетельствующие о наличии в молекулах енаминной таутомерной формы.

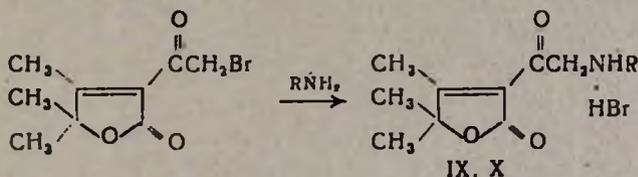
При взаимодействии 2-ацетил-2-бутен-4-олида с 2-амино-1,3-диокси-1-(4-нитрофенил)пропаном и параформальдегидом в условиях реакции Манниха наблюдаются расщепление и сополимеризация продукта с об-

разованием поли-[2-(1-оксо-2-пропенил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида] (VIII).



В ИК спектрах VIII имеются частоты поглощения в области 1750, 1718 и 1645  $\text{см}^{-1}$ , характерные для лактонного и кетонного карбониллов и С=С связи, что свидетельствует о полимеризации за счет боковой винильной группы.

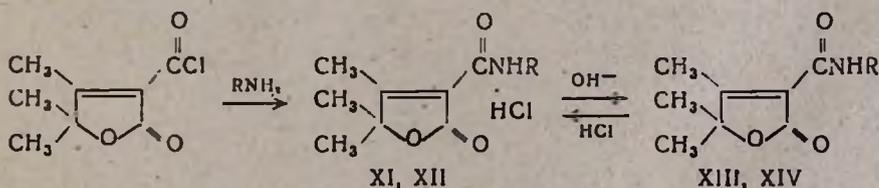
2-Бромацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид гладко конденсируется с 2-амино-1,3-диокси-1-(4-нитрофенил)пропаном в диметилформамиде (ДМФА) при комнатной температуре, а с гидрохлоридом 3-метокси-4-оксибензиламина—при кипячении в этиловом спирте в присутствии поташа, приводя к продуктам монозамещения, которые извлекались из реакционной среды в виде гидробромидов (IX, X).



В аналогичных условиях, а также при действии спиртового раствора этилата натрия выделить продукты конденсации с тиосемикарбазидом не удастся из-за осмоления.

В ИК спектрах IX и X имеются поглощения, характерные для лактонного (1745—1750) и кетонного (1710—1715) карбониллов, бензольного ядра (1595—1600), С=С связи (1630—1650), гидроксильной группы (3260, для IX, и 3365 для X) и нитрогруппы (1385  $\text{см}^{-1}$ , для IX).

2-Хлорформил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид вступает в конденсацию с 2-амино-1,3-диокси-1-(4-нитрофенил)пропаном и тиосемикарбазидом при нагревании в среде ДМФА при 60—70°, образуя гидрохлориды соответствующих амидов кислот (XI, XII).



В ИК спектрах XI и XII найдены частоты поглощения в области 1750 (С=О лактона), 1685—1695 (С=О амида), 1575—1600 (бензольное ядро, для XI), 1350—1360 ( $\text{NO}_2$ , для XI), 3220—3230 (НО, для XI) и 3265—3340  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ , для XII).

Найдено, что соединения XI и XII обладают средней активностью в отношении вируса герпеса и слабой в отношении вируса гриппа. Умеренным антивирусным эффектом обладает VII. Слабой активностью в отношении вируса герпеса обладают II и X; последнее обладает также слабой активностью в отношении вируса ВЭЛ.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник.

*Взаимодействие 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов с аминами.* Смесь эквимолярных количеств (по 0,023 моля) бутенолида и соответствующего амина (или его солянокислой соли) кипятят в растворе 75 мл этилового спирта или в 20—30 мл ледяной уксусной кислоты без катализатора или в присутствии эквимолярного количества поташа (или этилата натрия) 5—6 ч. Растворитель отгоняют, остаток либо обрабатывают водой, либо перекристаллизовывают (табл.). Соединения I и V кристаллизуются из гексана, II—IV и VI—из бензола, VII—из ацетона. Мол. вес: найдено 241 ( $M^+$ ); вычислено 241,31.

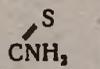
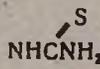
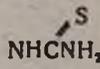
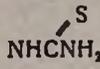
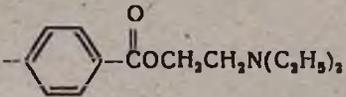
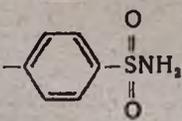
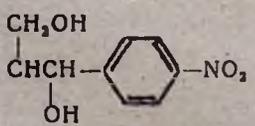
*Взаимодействие 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с 2-амино-1,3-диокси-1-(4-нитрофенил)пропаном и параформальдегидом.* Смесь 3 г (0,018 моля) бутенолида, 0,86 г (0,027 моля) параформальдегида и 4,24 г (0,02 моля) аминсоединения кипятят в 15 мл абс. этилового спирта в присутствии 0,1 мл конц. соляной кислоты при перемешивании в течение часа. К горячему раствору добавляют 0,58 г (0,018 моля) параформальдегида и кипятят еще 4 ч. Растворитель отгоняют, вязкую красную массу очищают растворением в ацетоне и пересаживанием диэтиловым эфиром. Получают 2,8 г (87,5%) полимера VIII. Желтоватый порошок, т. разл. 245—265°. Найдено %: С 67,31; Н 7,01.  $C_{10}H_{12}O_3$ . Вычислено %: С 66,67; Н 6,67.

*Расщепление 2-(3-диметиламино-1-оксипропил-1)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида.* Круглодонную колбу с обратным холодильником, содержащую 2 г (0,009 моля) амина лактона [3], погружают в металлическую баню, нагретую до 175—180°, и выдерживают 1,5—2 ч. Наблюдается выделение амина. После охлаждения образующуюся вязкую массу очищают пересаживанием эфиром из ацетонового раствора. Получают 0,9 г (56%) полимера VIII. Т. разл. 245—263°.

*Взаимодействие 2-бромацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с 2-амино-1,3-диокси-1-(4-нитрофенил)пропаном.* Смесь 0,85 г (0,004 моля) амина и 8 мл ДМФА нагревают до полного растворения реагента и прикапывают 1 г (0,004 моля) бромацетилбутенолида. Смесь нагревают при 60—65° 2 ч, растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из бензола. Получают 1,5 г (83,3%) IX (табл.). Мол. вес: найдено 378 ( $M^+$ ); вычислено 378, 38.

*Взаимодействие 2-бромацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с 3-метокси-4-оксибензиламином.* К смеси 2,3 г (0,012 моля) гидрохлорида амина, 1,7 г (0,012 моля) поташа и 20 мл спирта прибавляют раствор 3 г (0,012 моля) бутенолида в 30 мл спирта. Смесь кипятят 5—6 ч, подкис-

## Характеристики синтезированных соединений

Соедине- ние	R'	R''	R	Выход, %	Т. пл., °С	C, %		H, %		N, %		S, %		Br (Cl), %	
						найде- но	вычис- лено								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		60	192—194	53,60	53,09	6,01	6,24	12,10	12,39	14,45	14,16	—	—
II	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		93	184—186	50,21	49,79	6,50	6,26	16,98	17,43	13,11	13,28	—	—
III	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		32	170—172	52,00	51,76	6,48	6,71	16,20	16,47	12,32	12,55	—	—
IV	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>			93	210—212	55,11	55,49	7,02	6,80	15,23	14,95	11,20	11,39	—	—
V	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		54	190—192	68,65	68,39	8,03	7,77	7,00	7,25	—	—	—	—
VI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		68	165—166	56,82	56,60	5,48	5,66	9,03	8,81	9,88	10,06	—	—
VII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		33	160—162	59,45	59,67	5,83	6,08	7,96	7,73	—	—	—	—

1	2	3	4
IX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CHCH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \quad (\cdot\text{HBr}) \\   \\ \text{OH} \end{array}$
X			$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH} \quad (\cdot\text{HBr}) \end{array}$
XI			$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CHCH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \quad (\cdot\text{HCl}) \\   \\ \text{OH} \end{array}$
XII			$\begin{array}{c} \text{S} \\ / \\ \text{NHCNH}_2 \quad (\cdot\text{HCl}) \end{array}$
XIII			$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CHCH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
XIV			$\begin{array}{c} \text{S} \\ / \\ \text{NHCNH}_2 \end{array}$

Продолжение таблицы

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
3	132—134	—	—	—	—	—	—	—	—	17,90	17,43
2	128—130	—	—	—	—	—	—	—	—	19,72	20,00
4	196—198	—	—	—	—	—	—	—	—	(9,34)	(8,86)
0	168—170	—	—	—	—	—	—	—	—	(12,27)	(12,70)
5	128—130	56,23	56,04	5,87	5,49	7,30	7,69	—	—	—	—
3	119—121	44,78	44,44	5,00	5,35	17,05	17,28	13,33	13,17	—	—

ляют бромистоводородной кислотой, растворитель удаляют, из остатка перекристаллизацией из бензола выделяют 4,4 г (92%) X (табл.). Мол. вес: найдено 319 ( $M^+$ ); вычислено 319, 36.

*Взаимодействие 2-хлорформил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с 2-амино-1,3-диокси-1-(4-нитрофенил)пропаном и тиосемикарбазидом.* К раствору 0,0053 моля соответствующего амина в 15 мл ДМФА прибавляют 1 г (0,0053 моля) бутенолида, смесь нагревают при 60—65° 2—6 ч. Растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают из бензола (XI, XII) (табл.). Мол. вес XI: найдено 400 ( $M^+$ ); вычислено 400, 81.

*Щелочное титрование XI и XII.* Раствор 1 г гидрохлорида амида в 5—10 мл воды титруют 0,1 н раствором едкого натра до слабощелочной реакции, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизацией из гексана выделяют соответствующий свободный амид (XIII, XIV) (табл.).

*Взаимодействие XIII и XIV с хлористым водородом.* а) Через раствор 1 г амида в 10 мл хлороформа при комнатной температуре в течение 15—16 ч пропускают хлористый водород. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола. Получают XI и XII с выходами 30 и 38%, т. пл. 196—199° и 168—170°, соответственно. Смешанные пробы с полученными выше образцами не дают депрессии температур плавления.

б) Растворяют 1 г амида в 10—20 мл 20% соляной кислоте, фильтруют и после удаления растворителя из фильтрата остаток перекристаллизовывают из бензола. Получают XI и XII с т. пл. 196—198° и 167—169° и выходами 22 и 29%, соответственно.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

### Լ. 2-ՐՈՒՅԵՆ-4-ՕԼԻԻՆԵՐԻ ԿԱՐԲՈՆԻԼԱՅԻՆ ԱՄԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԳՆՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՑ

Ա. Ն. ՃԱՆՃԱՊԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

*Տեղակաված 2-ացետիլ-, 2-բրոմացետիլ- և 2-քլորկարբոնիլ-2-բուտեն-4-օլիդների փոխազդեցության ամինոխումբ պարունակող մի քանի միացությունների հետ ստացված են համապատասխան լակտոնային խումբ պարունակող իմիններ, ամինոկետոններ և ամիդներ:*

*Ուսումնասիրված է սինթեզված նյութերի հակավիրուսային ազդեցությունը:*

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

### L. REACTIONS OF THE CARBONYL DERIVATIVES OF 2-BUTEN-4-OLIDES WITH AMINOCOMPOUNDS

A. N. JANJAPANIAN, A. A. AVESSIAN, B. G. KASPIAN  
and M. T. DANGIAN

The interaction of substituted 2-acetyl 2-bromoacetyl and 2-chloro-carbonyl-2-buten-4-olides with aminocompounds yielded imines, amino-ketones and amides containing the corresponding lactone ring.

The antiviral activity of the synthesized compounds has been studied.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 26, 659 (1973).
2. А. А. Аветисян, А. Н. Джанджапанян, Г. В. Симонян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 954 (1974).
3. А. А. Аветисян, А. Н. Джанджапанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 30, 841 (1977).

УДК 547+547.752

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

### LXV. 4а,13с-транс-1,4,4а,5,7,8,13б,13с-ОКТАГИДРО--13-Н-БЕНЗ(г) ИНДОЛО(2,3-а)ИНДОЛИЗИНЫ

С. А. ПОГОСЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и Д. З. ПАРТЕВ

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

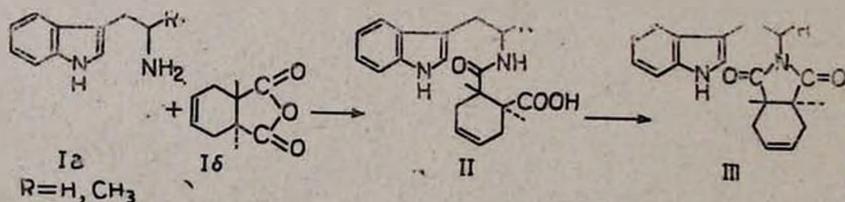
Поступило 9 VII 1980

Описан синтез 4а,13с-транс-1,4,4а,5,7,8,13б,13с-октагидро-13-Н-бенз(г)индоло(2,3-а)-индолизина и его 7-метилпроизводного. Разработан новый способ получения транс-имидов III.

Библ. ссылок 5.

Известно, что конфигурация колец Д и Е в алкалоидах иохимбинового ряда оказывает заметное влияние на их биологические свойства. То обстоятельство, что большинство природных соединений этого ряда имеет транс-конфигурацию [1, 2] колец Д и Е, побудило нас синтезировать некоторые структурные аналоги иохимбиноидов—бенз(г)индолоиндолизины транс-строения VI. Поскольку нами ранее [3, 4] были получены аналогичные соединения цис-строения, то наличие этих двух стереомерных рядов позволило бы провести сравнительное изучение их биологических свойств.

Наиболее важной стадией в синтезе оснований VI является получение промежуточных имидов циклогексен- транс-1,2-дикарбоновой кислоты III.



транс-Имиды III были синтезированы нами по видоизмененному способу [5] в тетрагидрофуране. В ИК спектрах обнаружены два пика, характерных для имидных карбониллов с интервалом от 70 до 80 см<sup>-1</sup>, поглощение двойной связи (1640—1650 см<sup>-1</sup>) и иминогруппы (3380—3400 см<sup>-1</sup>).



Найдено %: С 69,50; Н 7,37; N 8,35.  $C_{18}H_{22}N_2O_3$ . Вычислено %: С 69,91; Н 6,79; N 8,58.

*Имиды  $\Delta^4$ -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновой кислоты III.* К раствору 0,01 моля моноамида II в 150 мл сухого ТГФ прибавляли 12 мл хлористого ацетила и смесь слабо нагревали 2 ч. После отгонки растворителя остаток растворяли в этилацетате и обрабатывали 5% соляной кислотой, водой, 5% едким натром. Раствор концентрировали до небольшого объема, затем пропускали через колонку с окисью алюминия. После отгонки растворителя остаток растирали в петролейном эфире и перекристаллизовывали из метанола.

III,  $R=H$ . Выход 69%, т. пл. 247—248°,  $R_f$  0,68, ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1600 (аром.), 1640 (C=C), 1700, 1780 (O=C—N—C=O), 3380 (NH инд.). Найдено %: С 73,50; Н 6,21; N 9,90.  $C_{18}H_{18}N_2O_2$ . Вычислено %: С 73,44; Н 6,18; N 9,52.

III,  $R=CH_3$ . Выход 70%, т. пл. 226—228°,  $R_f$  0,7. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1610 (аром.), 1650 (C=C), 1710, 1780 (O=C—N—C=O), 3390 (NH инд.). Найдено %: С 73,91; Н 6,30; N 9,08.  $C_{19}H_{20}N_2O_2$ . Вычислено %: С 74,00; Н 6,53; N 9,08.

*Оксимидины IV.* К раствору 0,01 моля имида III в 150 мл сухого ТГФ по каплям прибавляли раствор 0,0065 моля АГЛ в 10 мл эфира. Смесь кипятили 1 ч, после чего охлаждали и разлагали 10% едким натром. Раствор отгоняли и остаток перекристаллизовывали из метанола.

IV,  $R=H$ . Выход 79%, т. пл. 179—181°,  $R_f$  0,23. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1620 (аром.), 1650 (C=C), 1680 (C=O амид.), 3280 (ОН), 3340 (NH инд.). Найдено %: С 72,58; Н 6,88; N 10,10.  $C_{18}H_{20}N_2O_2$ . Вычислено %: С 72,70; Н 6,80; N 9,45.

IV,  $R=CH_3$ . Выход 54%, т. пл. 200—204°,  $R_f$  0,20. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1620 (аром.), 1640 (C=C), 1680 (C=O амид.), 3300 (ОН), 3340 (NH инд.). Найдено %: С 73,66; Н 7,08; N 9,00.  $C_{19}H_{22}N_2O_2$ . Вычислено %: С 73,52; Н 7,14; N 9,02.

*Лактамы V.* Раствор 0,1 моля оксимидина IV и 0,2 мл конц. соляной кислоты в 200 мл метанола кипятили 24 ч. После отгонки части растворителя выпадали кристаллы пентациклического лактама, которые отфильтровывали и промывали эфиром. Перекристаллизация из метанола.

V,  $R=H$ . Выход 84%, т. пл. 228—229°,  $R_f$  0,53. ИК спектр  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1610 (аром.), 1650 (C=C), 1690 (C=O амид.), 3350 (NH инд.). Найдено %: С 77,40; Н 5,82; N 10,41.  $C_{18}H_{18}N_2O$ . Вычислено %: С 77,66; Н 6,51; N 10,06.

V,  $R=CH_3$ . Выход 65%, т. пл. 226—231°,  $R_f$  0,48. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=C), 1700 (C=O амид.), 3400 (NH инд.). Найдено %: С 78,62; Н 6,72; N 9,40.  $C_{19}H_{20}N_2O$ . Вычислено %: С 78,05; Н 6,89; N 9,58.

*Основания VI.* К раствору 0,1 моля АГЛ в 200 мл эфира при перемешивании прибавляли раствор 0,02 моля лактама V в 150 мл сухого ТГФ и смесь кипятили 18 ч. После обычной обработки основания VI очищали пропусканьем их эфирных растворов через колонки с окисью алюминия. Удалили эфир, остаток светлого цвета высушили в вакууме над едким кали. Перекристаллизация из абс. эфира.

VI, R=H. Выход 83%, т. пл. 145°,  $R_f$  0,75. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1625 (аром.), 1650 (C=C), 2710, 2780 (об. Больмана), 3410 (NH инд.). Найдено %: C 81,83; H 8,01; N 10,59.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Вычислено %: C 81,77; H 7,62; N 10,59. Гидрохлорид, т. пл. 246—250° (с разл.). Найдено %: Cl 11,32.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Вычислено %: Cl 11,78.

VI, R=CH<sub>3</sub>. Выход 72%, аморф.,  $R_f$  0,7. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1625 (аром.), 1640 (C=C). 3420 (NH инд.). Найдено %: C 81,68; H 7,80; N 10,12.  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$ . Вычислено %: C 81,97; H 7,96; N 10,06. Гидрохлорид, т. пл. 208—212° (с разл.). Найдено %: Cl 11,05;  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Вычислено %: Cl 11,26.

### ԻՆԴՈՒԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LXV. 4a, 13c-ՏՐԱՆՍ-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-ՕԿՏԱԿՏԻԴՐՈՆ-13H-ԲԵՆԶ(g) ԻՆԴՈՒԻ (2,3-a)-  
ԻՆԴՈՒԻԶՐԻՆՆԵՐ

Ս. Ն. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Լ. Լ. ՉՈՒՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Դ. Չ. ՊԱՐԹԵՎ

Հանդատացնող և հիպոտեզիվ հատկություններ ունեցող նոր նյութեր ստանալու նպատակով սինթեզվել են տրանս շարքի 1, 4, 4a, 5, 7, 8, 13b, 13c-օկտահիդրոն-13H-բենզ(g)ինդոլոն (2,3-a) ինդոլիդինը և նրա 7-մեթիլա-ծանցյալը:

### INDOLE DERIVATIVES

LXV. 4a, 13c-TRANS-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-OCTAHYDRO-13H-BENZ(g)INDOLO-  
(2,3-a)INDOLIZINES

S. A. POGOSSIAN, L. L. OVANNISSIAN and D. Z. PARTEV

Trans-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-octahydro-13H-benz(g) indolo(2,3-a)indolizine and its 7-methyl derivative have been synthesized for the purpose of studying their tranquillizing and hypotensive properties.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. M. Ianoŭ, R. Goutarel, A. Le Hir, M. Amin, V. Prelog, Bull. soc. chim. Fr., 1952, 1085.
2. A. Le Hir, R. Goutarel, Bull. soc. chim. Fr., 1953, 1023.
3. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, О. И. Бахунц, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 173 (1973).
4. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, А. Б. Исраелян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 597 (1974).
5. W. Huckel, H. Muller, Ber., 64, 1981 (1931).

# СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 2,6-ДИМЕТИЛ-3,5-ДИКАРБОЭТОКСИ-1,4-ДИГИДРОПИРИДИНА

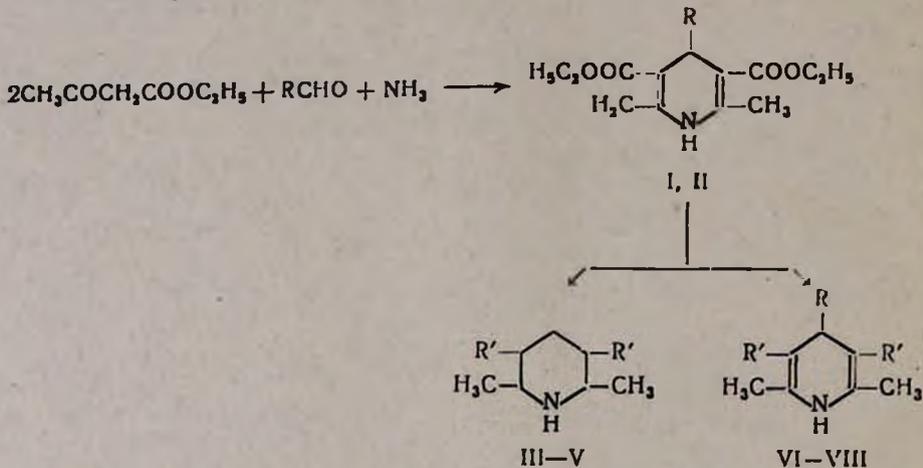
З. В. ЕСАЯН, С. Г. ЧШМАРИТЯН, Н. А. АПОЯН и Г. Л. ПАПАЯН

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

Поступило 7 V 1980

Осуществлен синтез 4-(пиридил-3)-2,6-диметил-3,5-дикарбоэтокси-1,4-дигидропиридина (II) и его производных, а также 2,3,5,6-тетразамещенных пиперидинов. Библ. ссылок 7.

Целью данной работы был синтез новых производных 1,4-дигидропиридина по методу [1] для изучения их биологических свойств [2, 3]. Синтез осуществлен по схеме



$\text{R}=\text{H}$  (I), пиридил-3 (II);  $\text{R}'=\text{COOC}_2\text{H}_5$  (III);  $\text{COOH}$  (IV);  $\text{CONHNH}_2$  (V);  
 $\text{R}=\text{H}$ ;  $\text{R}'=\text{CONHNH}_2$  (VI),  $\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (VII);  $\text{R}=\text{пиридил-3}$ ,  
 $\text{R}'=\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (VIII).

Восстановлением I получен эфир III, который омылен до соответствующей дикислоты IV. Эфиры I и III под действием гидразингидрата переведены в соответствующие дигидразиды V и VI по [4] в присутствии каталитических количеств натрия. Соединения I и II по [5] конденсировались с  $\beta$ -диэтиламиноэтанолом. Полученные аминоэфиры VII и VIII образуют ди- и тригидрохлориды, соответственно.

Попытки восстановить II в условиях, применяемых для III, оказались безуспешными.

Изучены противовоспалительные и жаропонижающие свойства соединений II, VII, VIII на модели карагенинового и декстранового отека лапки крысы и дрожжевой лихорадки [6, 7]. Опыты показали, что только соединения II и VIII в дозах 50 и 100 мг/кг при пероральном введении обладали низкой противовоспалительной активностью на модели карагенинового отека. Дигидразиды V и VI в дозах 50, 100 и 200 мг/кг вызывали угнетение двигательной активности, каталепсию и гипотермию.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектры—на приборе МХ-1303.

*2,6-Диметил-3,5-дикарбэтокси-4-(3-пиридил)-1,4-дигидропиридин (II)*. К 6 г (0,2 моля) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира, охлажденного снаружи льдом, добавляют 11,2 г (0,1 моля) пиридин-3-альдегида и 2—3 капли диэтиламина. Охлаждение продолжают еще 6 ч. Затем смесь оставляют стоять при комнатной температуре 90—100 ч. К концу этого времени образуется твердая масса. Вещество растворяют в эфире, высушивают над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток разбавляют 100 мл этилового спирта, охлаждают снаружи льдом и солью и через смесь пропускают аммиак до насыщения (7—8 ч). После чего оставляют на 2 дня при комнатной температуре. Отгоняют большую часть спирта, полученное кристаллическое вещество отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход II 19,9 г (60,3%), т. пл. 189—190° (перекристаллизация из спирта). Найдено %: С 65,21; Н 6,51; N 8,82.  $C_{18}H_{22}N_2O_4$ . Вычислено %: С 65,45; Н 6,66; N 8,48. ТСХ: «силуфол», система ацетон—гептан—спирт (2 : 2 : 1),  $R_f$  0,46. Проявление ультрахемоскопом. ИК спектры,  $cm^{-1}$ : 3280 (NH), 1690 (COOR); масс-спектры:  $m/e$  330.

*1,4-Дигидро-3,5-дикарбэтокси-2,6-диметилпиридин (I)*. Получен по прописи [1].

*3,5-Дикарбэтокси-2,6-диметилпиперидин (III)*. 50 г диэфира I, 15 г Ni Ренея, 400 мл абс. спирта помещают в автоклав и пропускают водород при 100° и  $P=120$  атм в течение 20 ч. Раствор фильтруют от катализатора, отгоняют спирт, остаток растворяют в эфире, эфирный раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой. Водный раствор отделяют, подщелачивают и выделившийся органический слой экстрагируют эфиром. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при т. кип. 139—42°/4 мм. Выход 26 г (51,2%). Найдено %: С 61,00; Н 8,40; N 5,68.  $C_{13}H_{23}NO_4$ . Вычислено %: С 60,70; Н 8,94; N 5,44. Йодметилат, т. пл. 146—148° Найдено %: N 4,09; J 32,09.  $C_{14}H_{26}NO_4$ . Вычислено %: N 3,50; J 31,82.

*2,6-Диметил-3,5-пиперидиндикарбоновая кислота (IV)*. Смесь 3,84 г диэфира III (0,015 моля), 2,53 г едкого кали (0,045 моля) и 40 мл метанола кипятят 12 ч. После чего большую часть метанола отгоняют, добавляют воду, подкисляют разбавленной соляной кислотой до выделения дикислоты, экстрагируют эфиром. Эфирный раствор высушивают над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток растворяют в абс. спирте, подкисляют эфирным раствором HCl и осаждают в сухом эфире. Вещество получают в виде гидрохлорида. Выход 3,1 г (88,5%), т. пл. 169—171°. Найдено %: С 45,81; Н 7,02; N 5,51; Cl 15,21.  $C_9H_{16}O_4NCl$ . Вычислено %: С 45,47; Н 6,73; N 5,89; Cl 14,73. ТСХ: «силуфол», система ацетон—гептан—спирт (15 : 15 : 1).  $R_f$  основ. 0,75.

*Дигидразид 2,6-диметилпиперидин-3,5-дикарбоновой кислоты (V)*. Смесь 2,57 г (0,01 моля) III и 7,5 г (0,12 моля) 85% гидразингидрата кипятят 12 ч. Затем упаривают досуха на водяной бане. Остаток раство-

ряют в абс. спирте и осаждают сухим эфиром. Перекристаллизация из смеси абс. спирт-сухой эфир. Выход 85,7%, т. пл. 120—122°. Дигидразид хорошо растворяется в воде. Найдено %: С 47,46; Н 7,66; N 30,28.  $C_9H_{18}N_6O_2$ . Вычислено %: С 47,36; Н 7,89; N 30,70. ТСХ: «силуфол», система ацетон—гептан—спирт (15 : 15 : 1),  $R_f$  0,84.

*Дигидразид 1,4-дигидро-2,6-диметилпиперидин-3,5-дикарбоновой кислоты (VI)*. Смесь 10,1г (0,04 моля) I и 30 г (0,4 моля) 85% гидразингидрата кипятят 20 ч. После охлаждения раствор сливают на 100 мл холодной воды. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизация из смеси спирт-вода. Выход 6,5 г (73,8%), т. пл. 317—318°. Найдено %: С 48,55; Н 5,73; N 30,85.  $C_9H_{14}N_6O_2$ . Вычислено %: С 48,21; Н 6,25; N 31,25. Дигидрохлорид дигидразида получают растворением его в соляной кислоте и дальнейшим выпариванием досуха. Т. пл. 281—282°. Найдено %: Cl 24,33.  $C_9H_{16}N_6O_2Cl_2$ . Вычислено %: Cl 23,90. ТСХ: «силуфол», система ацетон—гептан—спирт (15 : 15 : 1),  $R_f$  основ. 0,77.

*ди-Диэтиламиноэтиловый эфир 2,6-диметил-1,4-дигидропиперидин-3,5-дикарбоновой кислоты (VII)*. Смесь 0,5 моля β-диэтиламиноэтанола и 250 мл сухого толуола кипятят с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после чего прибавляют 0,138 г Na (0,006 г-ат) и 0,05 моля I. Кипячение смеси продолжают 16 ч, отгоняют толуол. Остатки толуола и диэтиламиноэтанола удаляют на водяной бане при 40 мм остаточного давления. Оставшийся продукт обрабатывают 50% раствором едкого натра, экстрагируют эфиром, высушивают эфирный раствор над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток закристаллизовывают растиранием петролейным эфиром. Выход 9,9 г (50,0%), т. пл. 76—78°. Найдено %: С 63,45; Н 8,92; N 10,23.  $C_{21}H_{37}N_3O_4$ . Вычислено %: С 63,79; Н 9,36; N 10,63. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3350 (NH), 1690 (CO). Дигидрохлорид гигроскопичен. Найдено %: Cl 16,68.  $C_{21}H_{39}N_3O_4Cl_2$ . Вычислено %: Cl 16,10. ТСХ: «силуфол», система бутанол—уксусная кислота—вода (4 : 1 : 2), проявление парами йода,  $R_f$  0,51.

*ди-Диэтиламиноэтиловый эфир 2,6-диметил-4-(3-пиперидин)-1,4-дигидропиперидин-3,5-дикарбоновой кислоты (VIII)*. Соединение VIII синтезировано аналогично VII. Выход 11,5 г (82,7%), т. пл. 88—90°. Найдено %: С 66,20; Н 8,50; N 11,97.  $C_{26}H_{40}N_4O_4$ . Вычислено %: С 66,10; Н 8,47; N 11,86. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3280 (NH), 1690 (C=O). Тригидрохлорид, т. пл. 168—170°. Найдено %: Cl 18,72.  $C_{26}H_{43}N_4O_4Cl_3$ . Вычислено %: Cl 18,31. ТСХ: «силуфол», система бутанол—уксусная кислота—вода (4 : 1 : 2), проявление парами йода,  $R_f$  0,35.

**2,6-ԴԻՄԵԹԻԼ-3,5-ԴԻԿԱՐԲՔԻԹՕՔՍԻ-1,4-ԴԻԶԻԴՐՈՊԻՐԻԴԻՆԻ  
ԱՍՆԱՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Չ. Վ. ԵՍԱՅԱՆ, Ս. Դ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ, Ե. Հ. ԱՓՈՅԱՆ և Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

*Իրականացված է 4-(պիրիդին-3)-2,6-դիմեթիլ-3,5-դիկարբէթօքսի-1,4-դիհիդրոպիրիդինի և նրա ածանցյալների և 1,4-դիհիդրոպիրիդինների մի շարք միացությունների սինթեզը՝ նրանց կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով:*

# SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF 2,6-DIMETHYL-3,5-DICARBETHOXY-1,4-DIHYDROPYRIDINE DERIVATIVES

Z. V. YESSAYAN, S. G. CHSHMARITIAN, N. A. APOYAN and G. L. PAPAYAN

4-(Pyridyl-3)-2,6-dimethyl-3,5-dicarbethoxy-1,4-dihydropyridine and its derivatives, as well as a number of compounds of the 1,4-dihydropyridine series have been synthesized with the purpose of investigating their biological properties.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Hantzsch, *Ann.* 1882, 215, 72, *Ber.*, 18, 1744 (1885), 19, 289 (1886).
2. А. Э. Соусинь, Г. Я. Дубур, Р. О. Витолинь, А. А. Кименис, Ю. Ю. Попелис, *Хим. фарм. ж.*, 9, 13 (1975).
3. Б. С. Чекавичус, А. Э. Соусинь, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 9, 1238 (1975).
4. З. В. Есаян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, *Арм. хим. ж.*, 22, 830 (1969).
5. З. В. Есаян, А. Г. Терзян, С. Н. Асратян, Е. Г. Джанполадян, Г. Т. Татевосян, *Арм. хим. ж.*, 21, 348 (1968).
2. А. Э. Соусинь, Г. Я. Дубур, Р. О. Витолинь, А. А. Кименис, Ю. Ю. Попелис, *Хим. фарм. ж.*, № 4, 20 (1977).
7. Методы экспериментальной химиотерапии, под ред. Г. Н. Першина, М., Медгиз, 1959, стр. 467.

УДК 678.744 : 678.01 : 53

## К МЕХАНИЗМУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН,  
А. М. АРЗУМАНЯН и В. М. КОБРЯНСКИЙ

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 VII 1979

Исследованы закономерности радикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола и некоторых его производных. На основании данных спектров ЭПР, ИК, УФ и флуоресценции, а также результатов диенового синтеза доказано образование линейных полисопряженных полимеров в результате 1,2- и 1,4-полимеризации.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 14.

Имеющиеся в литературе данные о структуре продуктов, получаемых радикальной полимеризацией производных винилацетилена, противоречивы [1—3], поэтому в данной работе мы хотели представить некоторые новые результаты по исследованию закономерностей полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) и его производных, а также по структуре образующихся полимеров.

Исследования показали, что полимеры ДМВЭК дают сигнал ЭПР, интенсивность (J) которого растет с увеличением времени и температуры полимеризации (рис. 1), достигая величины  $10^{17}$ — $10^{18}$  спин/г.

Факт образования парамагнитных полимеров ДМВЭК при термообработке был замечен и ранее [4]. Авторы приписывали это побочным процессам образования лестничных структур, однако слабый сигнал

ЭПР ( $10^{13}$ — $10^{14}$  спич/г) обнаружен нами и для полимеров, полученных при низких температурах ( $70^\circ$ ).

ИК спектры полимеров, полученных термически и в присутствии инициаторов,  $см^{-1}$ : 2230 ( $C\equiv C$ ), 960 (внеплоскостные деформ. колебания ( $CH=CH$ )), 1170 и 1240 ( $CO$ ), 2860, 2930 и 2970 ( $CH$ , валентн. колсбания), 1370 и 1460 ( $CH$ , деформ. колебания). Широкая полоса поглощения в области  $1670$ — $1720$   $см^{-1}$  в

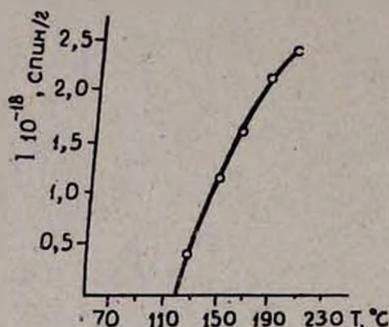
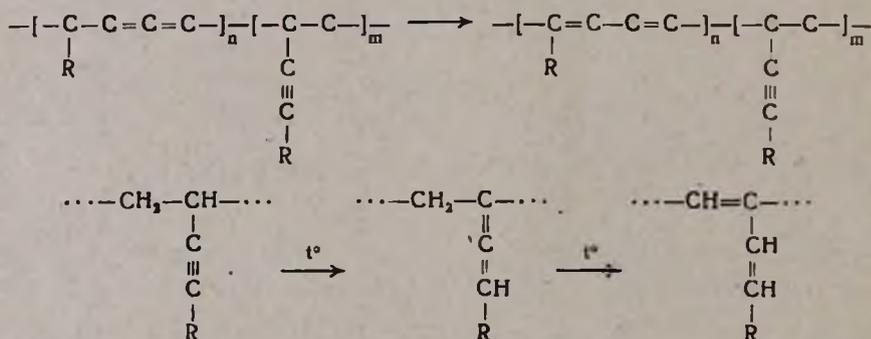


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР (I) полимеров ДМВЭК от температуры полимеризации (T).

совокупности с сигналом ЭПР и данными УФ спектров подтверждает наличие в полимере блоков сопряжения. Необходимо отметить, что эта полоса поглощения принималась другими авторами за деформационные колебания ОН-групп [3] или за валентные колебания  $C=C$  связи в циклопентеновом кольце [5].

В соответствии с полученными результатами полимеры ДМВЭК и его производных уже при синтезе образуют полисопряженные блоки, чего не следует из структур, предложенных ранее [1—3]. Исходя из того, что винилацетилен и его производные имеют сопряженные кратные связи, мы пришли к выводу, что полимеризация может осуществляться статистически как по положениям 1,2, так и по положениям 1, 4, в последнем случае образующийся аллен изомеризуется в диен, приводя к появлению полисопряжения; при дальнейшей термообработке возможна также ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка.



В пользу предложенной схемы свидетельствуют повышение интенсивности сигнала ЭПР на 3—4 порядка при термообработке полимера и уменьшение интенсивности  $C\equiv C$  связи по данным ИК спектроскопии, а также способность полимеров ДМВЭК, его ацетата и метилового эфира вступать в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом. По данным титрования, количество диеновых фрагментов в полимере составляет 10—15%. Структура полученных аддуктов подтверждена данными ИК спектров: поглощение в области  $1600$ — $1630$   $см^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ) и двойной пик  $1780$ ,  $1720$   $см^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$  ангидрида).

Следует указать, что полимеры ДМВЭК с циклической полисопряженной структурой, предложенной ранее [4], из-за трансoidalной конфигурации не должны вступать в диеновый синтез.

Аддукты полимеров с малеиновым ангидридом не дают сигнала ЭПР, что однозначно доказывает полисопряженный характер сигнала. Способность полимеров метилового эфира ДМВЭК вступать в диеновый синтез с малеиновым ангидридом наряду с проявлением парамагнетизма свидетельствует о наличии блоков сопряжения, хотя отсутствие четкой полосы валентных колебаний  $C=C$  связи в ИК спектре считается одним из доказательств механизма полимеризации с участием только винильной группы мономера [3].

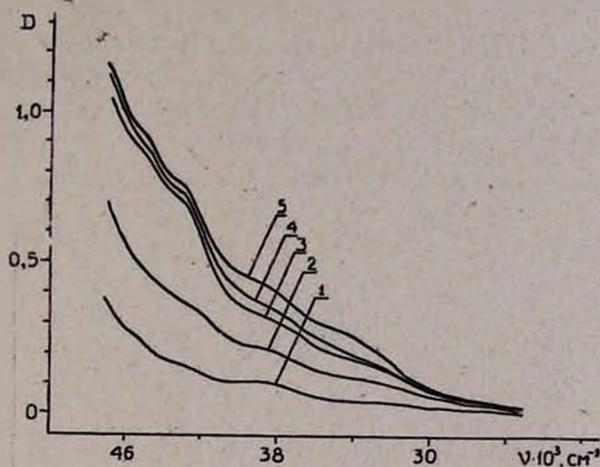


Рис. 2. Спектры поглощения полимеров ДМВЭК, полученных при температурах: 1—60; 2—70; 3—80; 4—90; 5—100°C.

Растворитель — метанол, концентрация  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Исследование электронных спектров полученных полимеров позволило оценить величину блоков сопряжения. Из рис. 2 следует, что для всех образцов наблюдаются максимумы поглощения при длинах волн 221 и 232 нм, которые, согласно [5] и в сравнении со спектром мономера, можно отнести к хромофору, состоящему из двух сопряженных двойных связей. Наличие максимумов поглощения при длинах волн 254 и 295 нм и длинноволнового спада, уходящего в видимую область, позволяет утверждать, что в полимерах присутствуют полиеновые фрагменты большой длины. Сравнение полученных результатов с данными работ [6, 7] показывает, что наблюдаемое поглощение соответствует блокам сопряжения, содержащим от 3 до 5 двойных связей. Спектры поглощения полученных полимеров имеют слабо выраженную тонкую структуру, причем оптическая плотность  $D$  для выбранной концентрации растворов полимерных образцов возрастает с увеличением температуры полимеризации и уменьшается с ростом длины волны возбуждающего света. Последнее свидетельствует об уменьшении доли блоков сопряжения с увеличением длины полиеновых фрагментов (эффективного сопряжения).

Исследованы также спектры флуоресценции (рис. 3) полимеров при длине волны возбуждающего света 295 нм, соответствующей наиболее длинноволновому максимуму в УФ спектрах. Показано, что при выбранной концентрации растворов форма спектров флуоресценции не зависит от температуры полимеризации, причем для всех образцов наблюдается поглощение с максимумом в области 455 нм. Отсутствие зависимости положения максимумов в спектрах флуоресценции от температуры полимеризации свидетельствует о том, что сопряженные фрагменты во всех исследованных полимерах разделены значительными участками, в которых сопряжение отсутствует. При этом, вероятно, для выбранных концентраций растворов полимеров не протекают процессы межмолекулярной миграции энергии, т. е. наблюдаемые в спектре флуоресценции максимумы соответствуют блоку сопряжения, в котором осуществляется первичное возбуждение. Сравнение полученных нами результатов с результатами, полученными для индивидуальных полиенов различной структуры [8—9], позволяет предположить, что флуоресценция вызвана блоками сопряжения, содержащими до 5 двойных связей.

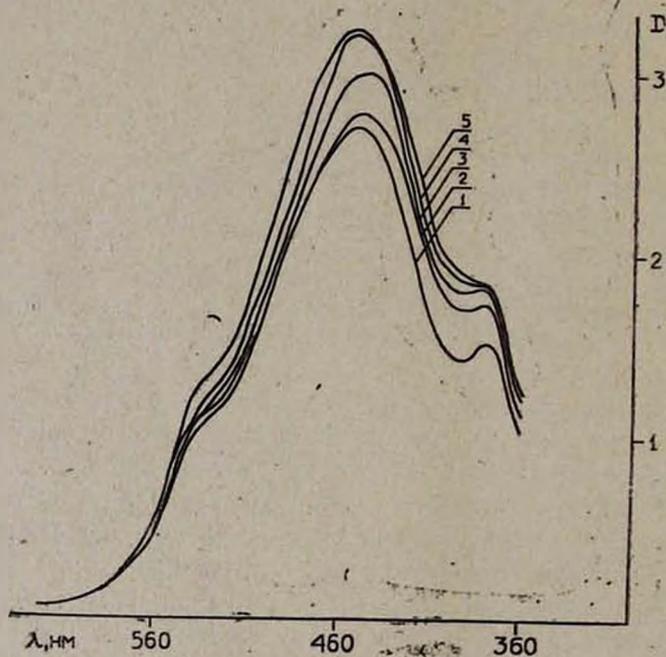


Рис. 3. Спектры флуоресценции полимеров ДМВЭК, полученных при температуре: 1 — 60; 2 — 70; 3 — 80; 4 — 90; 5 — 100°C. Растворитель — метанол, концентрация  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Длина волны возбужденного света 295 нм.

Таким образом, полученные результаты показывают, что полимеризация ДМВЭК сопровождается образованием блоков сопряжения, которое увеличивается с ростом температуры полимеризации или термообработки в результате ацетилен-аллен-диеновой перегруппировки. Наличие полисопряжения объясняет несоответствия между полученными и

рассчитанными значениями данных по отщеплению ацетона, бромированию, теплотам сгорания, наблюдаемых ранее различными авторами [10, 11].

Аналогичные результаты получены нами и в случае других винил-ацетиленовых производных [12, 13] (табл.).

Таблица

Полимеры на основе винилацетиленовых соединений

Мономер	Температура полимеров, °С	Выход, %	$[\eta]$ , при 25°, дл/г	Концентрация несправных электронов, спин/г	Количество связанного малеинового ангидрида, моль/звено
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	70	15	—	$5,9 \cdot 10^{18}$	—
	100	20	0,07	$7,3 \cdot 10^{18}$	—
	120	27	0,07	$8,5 \cdot 10^{18}$	0,24
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	130	5	0,06	—	0,27
	150	52	—	$3,6 \cdot 10^{18}$	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОН	70*	68	0,22	$10^{14}$	0,08
	170	90	0,25	$2,8 \cdot 10^{18}$	0,13
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОСН <sub>3</sub>	70*	10	0,12	$10^{14}$	0,08
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОСОСН <sub>3</sub>	100	30	0,32	$3,6 \cdot 10^{18}$	0,69
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$   ОН	80*	10	—	$6,6 \cdot 10^{17}$	0,104
	170	80	—	$1,06 \cdot 10^{18}$	0,16

\* Инициатор ПБ.

### Экспериментальная часть

Диметилвинилкарбинол очищали 2-кратной перегонкой (т. кип. 52°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4750). Метилловый эфир ДМВЭК получали по известной методике [14].

ИК спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в виде таблеток с КВг или в виде пленок непосредственно после получения.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 «Вариан» с высокой чувствительностью (эталон—ДФПГ), спектры поглощения—на приборе марки «Spekord», спектры флуоресценции—на флуориметре VI—3. В качестве растворителя использовался метанол, который очищался по стандартной методике.

Полимеризацию ДМВЭК проводили в запаянных ампулах, в инертной атмосфере в массе, термически (70—170°) или в присутствии перекиси бензоила (ПБ) (70°),  $[\text{ПБ}] = 0,5$  мол.%, а также в метиловом спирте (70°),  $[\text{ПБ}] = 1$  мол. % в течение 1—8 ч. Полимеры ДМВЭК пересаждали из метанольного раствора дистиллированной водой.

Полимеризацию метилового эфира ДМВЭК проводили в массе в присутствии 0,5 мол. % ПБ в течение 8 ч, выделение и очистку—по методике [11].

Полимеры ДМВЭК и метилового эфира сушили в вакууме 54°/12 мм.

**Диеновый синтез.** Эквимольные количества (0,01 моля) полимера метилового эфира ДМВЭК или ацетата ДМВЭК и малеинового ангидрида (перекристаллизованного из диэтилового эфира) растворяли в 10 мл сухого ацетона. Смесь нагревали в запаянных ампулах 24 ч при 70—80°. Полимерные аддукты выделяли осаждением дистиллированной водой и тщательно промывали теплой (40—50°) водой до нейтральной реакции. Для определения количества связанного малеинового ангидрида полимерный аддукт (в ацетоне) и фильтрат титровали 0,1 н раствором едкого натра. Диеновый синтез с полимером ДМВЭК проводили аналогично с учетом контрольного опыта с искусственным ангидридом.

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՅՅԱԿՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇԻԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ և Վ. Մ. ԿՈՅՐԻԱՆՍԿԻ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի և նրա մի քանի ածանցյալների ռադիկալային պոլիմերման օրինաչափությունները:

Հիմնվելով էլեկտրապարամագնիսային ռեզոնանսի, ինֆրակարմիր, ուլտրամանուշակագույն և ֆլուորեսցենտային սպեկտրների, ինչպես նաև դիեմային սինթեզի արդյունքների վրա, ապացուցված է, որ 1,2-և 1,4-պոլիմերման արդյունքում առաջանում են գծային պոլիզոգորդված պոլիմերներ:

### ABOUT THE POLYMERIZATION MECHANISM OF VINYLACETYLENE DERIVATIVES

A. A. MATNISHIAN, S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN  
and V. M. KOBRIANSKY

The radical polymerisation of dimethylvinylethynylcarbinol and some of its derivatives has been investigated. On the basis of ESR, IR, UV and fluorescence spectral data, as well as of diene synthesis, it has been proved that linear polyconjugated polymers are formed as a result of 1,2 and 1,4-polymerization.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
2. С. Г. Мацюян, Усп. хим., 35, 70 (1966).
3. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, ВМС, Б12, 895 (1968).
4. Т. И. Вакульская, Ю. Г. Кряжев, ВМС, А15, 1783 (1973).
5. Н. М. Jaffe, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New-York, 1962.
6. F. Sondheimer, Ben-Efrat, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 1975 (1961).
7. M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1955, 3037.
8. R. W. Hausser, R. Kuhn, E. Kuhn, Z. Phys. Chem., B29, 417 (1935).
9. R. S. Becher, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, Wiley-Interscience, New-York, 1969.
10. С. Г. Мацюян, Н. М. Морьян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 347 (1963).

11. Ю. Г. Кряжев, Э. А. Окладникова, А. В. Ржепка, З. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, ВМС, А10, 2366 (1968).
12. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
13. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацюян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
14. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, 706.

УДК 541.64 : 547.339

## РАДИКАЛЬНАЯ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ-5-(2'-ОКСИ-3'-ФЕНОКСИПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТА

М. Л. ЕРИЦЯН, А. В. АГАСАРЯН, А. О. МАРУКЯН  
и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

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

Поступило 11 XI 1980

Исследована радикальная полимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата (ДАОФПИЦ) в присутствии перекиси бензоила. На основании кинетических данных установлено наличие индукционного периода в процессе полимеризации ДАОФПИЦ и влияние третьего заместителя 2'-окси-3'-феноксипропилового радикала в *симм*-триазиновом цикле на механизм полимеризации диаллильных производных изоциануровой кислоты. Рассчитаны порядки реакции по мономеру и инициатору *m*, *n*. Получено уравнение скорости на стационарных участках полимеризации. Определены отношения констант, а также численные значения некоторых констант элементарных актов полимеризации.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 13.

Полимеризации аллильных производных изоциануровой кислоты посвящен ряд работ [1—8]. Авторы [8], изучая радикальную полимеризацию диаллильных производных изоциануровой кислоты, показали, что природа третьих заместителей в *симм*-триазиновом цикле не оказывает существенного влияния на реакционную способность аллильных групп. Однако в литературе практически отсутствует рассмотрение начальных нестационарных участков полимеризации аллильных производных изоциануровой кислоты и влияния третьих заместителей в *симм*-триазиновом цикле на механизм полимеризации.

Целью настоящей работы является исследование радикальной полимеризации ДАОФПИЦ с учетом нестационарности режима полимеризации на начальных стадиях процесса и изучение влияния полярных заместителей в *симм*-триазиновом цикле на реакционную способность аллильных групп.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Полимеризацию ДАОФПИЦ проводили в растворе дихлорэтана (ДХЭ) в присутствии перекиси бензоила (ПБ).

ДАОФПИЦ, полученный по [9], очищали многократной перекристаллизацией из этанола, т. пл. 67,5—68°. Диоксан очищали по [10], ПБ—по [10], т. пл. 106,5—107°.

ДХЭ первоначально очищали по методике [10]. Дальнейшую очистку и сушку проводили в вакуумной установке. ДХЭ заливали в ампулу

с предварительно дегазированной и прокаленной окисью бария. Ампулу с ДХЭ дегазировали путем многократного замораживания и размораживания, после чего ДХЭ перемораживали в другую ампулу, предварительно вакуумированную и содержащую прокаленную окись бария, т. кип.  $83,7^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4444.

Гомополимеризацию изучали dilatометрическим методом. В dilatометр помещали шарик с инициатором и боек. Мономер помещали в специальную ампулу, которую тщательно дегазировали вместе с dilatометром. В ампулу с мономером намораживали ДХЭ через мерную ампулу и раствор заливали в dilatометр, который затем замораживали и отплавляли в вакууме. Dilатометр термостатировали с точностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Гомополимеризацию проводили при  $75 \pm 0,05^\circ$ ,  $[\text{ДАОФПИЦ}] = 0,3-0,9$  моль/л,  $[\text{ПБ}] = 2,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. За начало опыта считали момент разбивания шарика с инициатором. Гомополимер осаждали из ДХЭ в диэтиловый эфир. Отфильтрованный и промытый чистым диэтиловым эфиром полимер сушили в вакууме при  $45-50^\circ$  и давлении  $10 \pm 5$  тор до постоянного веса. Молекулярную массу полученного гомополимера определяли криоскопически, где в качестве растворителя применяли диоксан.

ИК спектры гомополимера снимали на приборе UR-20. Применяли сухие пленки гомополимера, полученные на пластинках NaCl из ДХЭ.

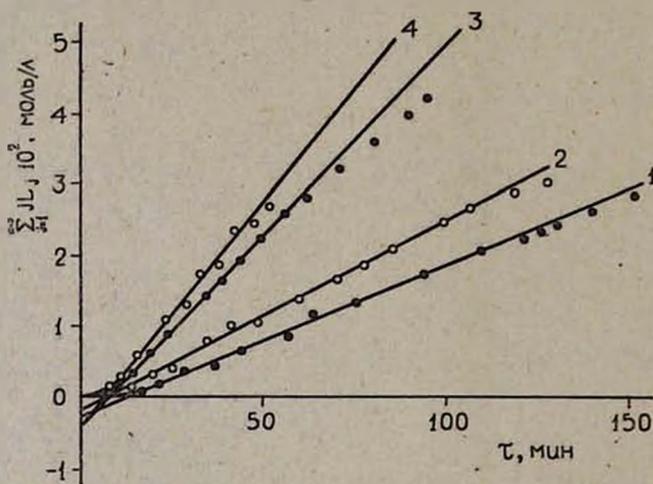
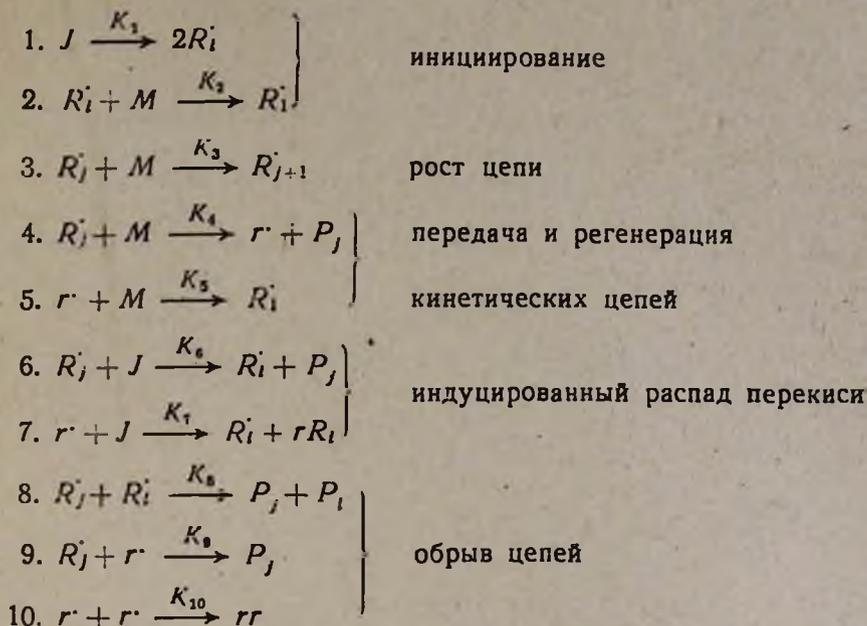


Рис. 1. Выход полимера  $\left(\sum_{j=1}^{\infty} j[L_j]\right)$  во времени ( $\tau$ ) при  $75^\circ$ . 1 —  $[M] = 0,6$  и  $[J] = 0,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 2 —  $[M] = 0,3$  и  $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 3 —  $[M] = 0,7$  и  $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 4 —  $[M] = 0,9$  и  $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Из рис. 1 видно, что процесс полимеризации ДАОФПИЦ в присутствии ПБ имеет четко выраженный стационарный участок, который совместно с другими ниже приведенными кинетическими данными позволяет описать механизм и оценить некоторые элементарные константы полимеризации данного мономера.

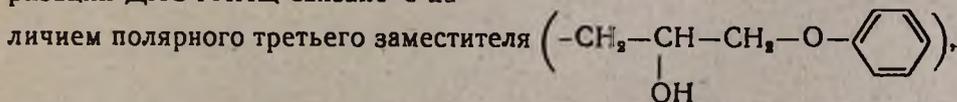
На основании рис. 2 определены порядки реакции по мономеру ( $m$ ) и инициатору ( $n$ ).

Согласно [6, 7], механизм полимеризации ди- и триаллильных производных изоциануровой кислоты в присутствии ПБ представляется в следующем виде:



где  $J$  и  $M$  — молекулы инициатора и мономера,  $R_i$  и  $R_j$  — радикал инициатора и растущий радикал с длиной  $j$  соответственно,  $r$  — аллильный радикал, образующийся в результате отрыва радикалом  $R_i$   $\alpha$ -водорода от молекулы мономера,  $K_n$  ( $n = 1, 2, \dots, 10$ ) — константы скоростей соответствующих элементарных актов реакции.

Попытка описать полученные кинетические данные полимеризации ДАОФПИЦ представленным механизмом не дала удовлетворительных результатов из-за отклонения в описании кинетики полимеризации данного мономера классическим уравнением для аллильных систем [7]. Отклонение кинетических закономерностей полимеризации ДАОФПИЦ связано с наличием полярного третьего заместителя



влияние которого можно объяснить либо участием его в передаче цепи, константа скорости которой, по-видимому, выше, чем соответствующая константа отрыва растущим радикалом  $\alpha$ -водорода от аллильной

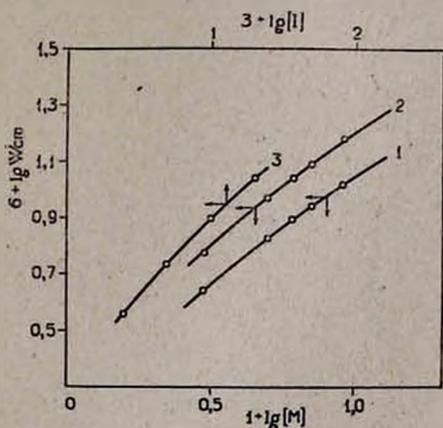


Рис. 2. Зависимость  $\lg W_{\text{т}}$  от  $\lg [M]$  и  $\lg [J]$  при  $75^\circ$ : 1 —  $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $[J] = 2 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $[M] = 0,6$  моль/л



Из условия стационарности

$$\sum_{j=1}^{\infty} [R_j] = \frac{K_4}{K_8} [M] \left( 1 + \frac{K_6 [J]}{2K_4 [M]} \right) \left\{ -1 + \left[ 1 + \frac{K_8 \cdot V_{\text{ин}}}{K_4^2 [M]^2 \left( 1 + \frac{K_6 [J]}{2K_4 [M]} \right)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (12)$$

Скорость полимеризации определяется

$$W_{\text{ст}} = - \frac{d[M]}{dt} = (K_3 + K_4) [M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j] \approx K_3 [M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j]$$

$$W_{\text{ст}} = \alpha [M]^2 \left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right) \left\{ -1 + \left[ 1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (13)$$

где

$$\alpha = \frac{K_3 K_4}{K_8}; \quad \beta = \frac{K_6}{2K_4}; \quad \gamma = \frac{K_1 K_8}{K_4^2} \quad (14)$$

Обозначая

$$A = [M]^2 \left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right) \left\{ -1 + \left[ 1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (15)$$

получим

$$W_{\text{ст}} = \alpha A \quad (16)$$

После простых преобразований уравнение (13) можно привести к виду

$$2 [M]^3 W_{\text{ст}} \cdot \alpha + 2 [J] [M] W_{\text{ст}} \cdot \alpha \beta - [J] [M]^2 \alpha^2 \gamma + W_{\text{ст}}^2 = 0 \quad (17)$$

Подставляя три различных экспериментальных значения скорости полимеризации при заданных концентрациях мономера и инициатора в уравнение (17), получим систему трех линейных уравнений с тремя неизвестными:

$$\alpha, \quad x = \alpha \beta, \quad y = \alpha^2 \gamma$$

Решая эту систему, легко получить значения параметров

$$\alpha = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad \beta = 0,48 \cdot 10^2, \quad \gamma = 5,69 \cdot 10^3 \text{ моль/л} \quad (18)$$

Используя численное значение  $K_1 (1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1})$  [7], получили следующие соотношения констант

$$\frac{K_8}{K_4} = 96 \pm 4, \quad \frac{K_2}{K_4} = 32,24 \pm 2, \quad \frac{K_6}{K_3} = 2,98 \pm 0,1 \quad (19)$$

Логарифмируя известное уравнение

$$- \frac{d[M]}{dt} = K [J]^n [M]^m \quad (20)$$

а затем дифференцируя по  $M$  и  $J$  и подставляя выражение скорости из (13), получим выражение для порядков реакции по мономеру и инициатору:

$$m = \frac{2 + \beta \frac{[J]}{[M]}}{1 + \beta \frac{[J]}{[M]}} - \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^3 \left\{ 1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2} - \left[ 1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2} \right]^{1/2} \right\}} \quad (21)$$

$$n = \frac{\beta \frac{[J]}{[M]}}{1 + \beta \frac{[J]}{[M]}} + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2} \left(1 - \beta \frac{[J]}{[M]}\right)}{2 \left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^3 \left\{ 1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2} - \left[ 1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2} \right]^{1/2} \right\}} \quad (22)$$

В таблице приведены расчетные и экспериментальные значения порядков реакции полимеризации по мономеру и инициатору при заданных концентрациях мономера и инициатора.

Зависимость  $m$  и  $n$  от  $[M]$  и  $[J]$

Таблица

$[M]$ , моль/л	$[J] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л		$[J] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л		$[J] \cdot 10^3$ , моль/л	$[M] = 0,6$ моль/л	
	$m_{\text{экс}}$	$m_{\text{расч}}$	$m_{\text{экс}}$	$m_{\text{расч}}$		$n_{\text{экс}}$	$n_{\text{расч}}$
0,3	0,88	0,881	0,92	0,917	0,25	0,67	0,673
0,5	0,8	0,806	0,858	0,864	0,5	0,6	0,592
0,6	0,772	0,77	0,841	0,837	1,0	0,52	0,523
0,7	0,73	0,737	0,81	0,815	2,0	0,5	0,48
0,9	0,674	0,67	0,76	0,766	—	—	—

Исходя из кинетической схемы (11) выражение для среднечислового и среднемассового молекулярных масс можно представить в следующем виде:

$$\bar{P}_N = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j[L_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} [L_j]} = \frac{a}{1-a} \quad (23)$$

$$\bar{P}_w = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^2 [L_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} j [L_j]} = -\frac{2(1-a)^2}{a(\ln a)^2} \quad (24)$$

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_N} = -\frac{2(1-a)^2}{a^2(\ln a)^2} \quad (25)$$

где  $[L_j] = [R_j] + [P_j]$  ( $P_j$  — концентрация „мертвых“ цепей);  $\sum_{j=1}^{\infty} [L_j]$ ,

$\sum_{j=1}^{\infty} j[L_j]$ ,  $\sum_{j=1}^{\infty} j^2[L_j]$  — нулевой, первый и второй моменты ММР

$$a = \frac{K_3[M]}{K_3[M] + 2K_4[M] + K_5[J] + K_6 \sum_{j=1}^{\infty} [R_j]} \quad (26)$$

очевидно, что всегда  $a < 1$ ,

Используя значения  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , легко определить  $\bar{P}_N$  и  $\bar{P}_w$ . При изменении концентрации мономера в интервале 0,3—0,9 моль/л и при  $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\bar{P}_N$  меняется от 4 до 8.

Молекулярную массу полученного полимера определяли методом криоскопии.

Ниже приводятся данные по молекулярной массе продукта полимеризации ДАОФПИЦ во времени при  $[ДАОФПИЦ] = 0,6$  моль/л,  $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 75°.

Время, мин	30	60	90	180	240	360
$\bar{M}_N \cdot 10^{-3}$	1,82	1,75	1,9	1,85	2,1	1,8

Постоянство значений  $\bar{M}_N$  во времени, по-видимому, свидетельствует об акте передачи цепи на мономер. Согласованность экспериментальных и расчетных значений среднечисловых молекулярных масс, порядков реакции по мономеру и инициатору, а также попадание неиспользованных при определении параметров  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  экспериментальных точек на прямую зависимости  $W_{ст}$  от  $A$  (рис. 3) подтверждают приемлемость представленной схемы в описании полимеризации ДАОФПИЦ.

Решая систему дифференциальных уравнений (II) для начальных участков полимеризации, в случае, когда изменением концентрации инициатора и мономера во времени можно пренебречь, получим следующее выражение выхода полимера:

$$\sum_{j=1}^n j[L_j] = \frac{2K_3[M]V_{\text{ин}}}{b + \sqrt{\Delta}} \cdot \tau + \frac{K_3[M]}{K_8} \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( 1 + \frac{b}{\sqrt{\Delta}} \right) + \left( 1 - \frac{b}{\sqrt{\Delta}} \right) \right] \right\} \exp(-\sqrt{\Delta} \cdot \tau) \quad (27)$$

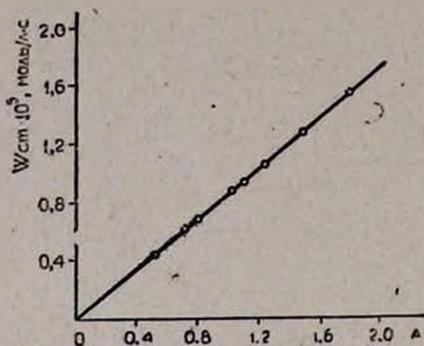


Рис. 3. Зависимость  $W_{\text{ст}}$  от параметра  $A$ .

где

$$V_{\text{ин}} = K_1[J],$$

$$b = 2K_4[M] + K_6[J], \quad (28)$$

$$\Delta = (2K_4[M] + K_6[J])^2 + 4K_1K_8[J]$$

Уравнение асимптоты для выражения (27) является

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n j[L_j] = \frac{2K_3[M]V_{\text{ин}}}{b + \sqrt{\Delta}} \tau + \frac{K_3[M]}{K_8} \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{b}{\sqrt{\Delta}} \right) \right] \quad (29)$$

Как видно из рис. 1, асимптоты, представленные в виде прямых, отсекают на оси ординат отрезки

$$l = \frac{K_3[M]}{K_8} \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2}}} \right] \right\} \quad (30)$$

и на оси абсцисс отрезки

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{\ln \left\{ \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2}}} \right] \right\}}{K_4[M] \left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right) \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left( 1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2}} \right]} \quad (31)$$

Из рис. 4, где сплошные линии являются графическими изображениями выражения (31), а точки экспериментальные, видно, что при постоянной концентрации ПБ изменение концентрации мономера практически не влияет на значение индукционного периода, но он меняется при изменении концентрации ПБ при постоянной концентрации ДАОФПИЦ.

Подставляя в выражение (31) определенные ранее значения  $\beta$  и  $\gamma$ , а также найденное экспериментальное значение  $\tau_{\text{инд}}$ , равное при

$[M] = 0,7$  моль/л,  $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л 8 мин и учитывая соотношения констант (19), получим:

$$K_3 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad K_4 = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с},$$

$$K_5 = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad K_6 = 0,8 \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

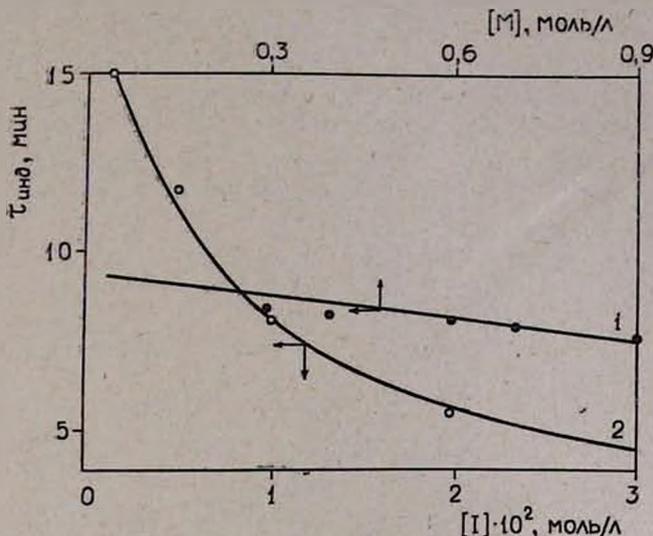


Рис. 4. Кривые изменения индукционного периода от концентрации мономера и инициатора: 1 —  $[M] = 0,6$  моль/л, 2 —  $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Численные значения констант передачи ( $K_4$ ) и индуцированный распад ( $K_6$ ) хорошо согласуются с соответствующими константами для аллиловых систем [12, 13].

### 1,3-ԴԻԱԼԻԼ-5-(2-ՕՔՍԻ-3-ՖԵՆՕՔՍԻՊՐՈՊԻԼ)ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՀՈՄՈՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ա. Վ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ, Հ. Մ. ՄԱՐՈՒՔՅԱՆ Լ Յ. Ս. ԴՅԱԳԵՈՎՍԿԻ

Հետազոտված է 1,3-դիալիլ-5(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի հոմոպոլիմերումը բենզոլի պերօքսիդի առկայությամբ: Կինետիկ տվյալների հիման վրա հաստատված է ինդուկցիոն ժամանակաշրջանի առկայությունը 1,3-դիալիլ-5(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի պոլիմերման ընթացքում, ինչպես նաև սիմ-տրիագլինային ցիկլում երրորդ տեղակալիչի՝ 2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ ռադիկալի ազդեցությունը իզոցիանուրատի դիալիլային ածանցյալների պոլիմերման մեխանիզմի վրա: Դուրս է բերված ստացիոնար հատվածների համար պոլիմերման արագության հավասարումը: Որոշված են հաստատունների հարաբերությունները, ինչպես նաև որոշ հաստատունների թվային արժեքները:

# RADICAL HOMOPOLYMERIZATION OF 1,3-DIALLYL-5-(2'-OXY-3'-PHENOXYPROPYL)ISOCYANURATE

M. L. ERITSIAN, A. V. AGASARIAN, A. O. MARUKIAN and F. S. DYACHKOVSKY

The Radical polymerization of 1,3-diallyl-5(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate in the presence of benzoyl peroxide has been studied. The availability of an induction period during the polymerization process of 1,3-diallyl-5(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate, as well as the influence of the third substituent 2'-oxy-3'-phenoxypropyl radical in the symmetrical triazine ring of the polymerization mechanism of isocyanuric acid diallyl derivatives have been established on the basis of kinetic data.

A polymerization rate equation has been derived for stationary areas. The constant ratios and numerical values of certain constants have been determined.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Яп. пат. 7835, 1960, 57, 428 (1962).
2. Л. И. Човник, К. К. Хоменкова, З. И. Пазенко, К. А. Корнев, *Пласт. массы*, № 10, 10 (1966).
3. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, *Укр. хим. ж.*, 39, 378 (1973).
4. L. Wuchel, H. Wagner, *Makromol. Chem.*, 66, 212 (1963).
5. M. Litt, F. R. Eirich, *J. Polymer. Sci.*, 1960, 45, 379.
6. Н. Н. Творогов, А. Л. Берлин, Л. Г. Балицкая, *ВМС*, А18, 840 (1974).
7. В. В. Золотухин, Г. Н. Золотухина, М. Л. Ерицян, Ф. С. Дьячковский, *ВМС*, А17, 2194 (1975).
8. К. К. Хоменкова, Л. Г. Балицкая, К. А. Корнев, *Синтез и физико-химия полимеров* Изд. «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 9, 30.
9. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, Г. В. Аветисян, М. Л. Ерицян, Г. В. Мовсисян, *Авт. свид. СССР № 567288* (1976), *Бюлл. изобр.* № 23 (1976).
10. *Общий практикум по органической химии*, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», 1965.
11. Х. С. Багдасарян, *Теория радикальной полимеризации*, Изд. «Наука», 1966.
12. Ф. Ф. Щербина, И. П. Феодорова, Ю. И. Горлов, *ВМС*, А12, 2042 (1970).
13. Morton Litt, F. R. Eirich, *J. Polymer. Sci.*, 1960, 146, 379.

УДК 661.322.1+691.51

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАНУЛЯЦИИ ШИХТЫ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ «ЕРЕВАНИТ-25»

### V. КАУСТИФИКАЦИЯ ОБОРОТНЫХ СОДОВЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ИЗВЕСТКОВОМ МОДУЛЕ, РАВНОМ 0,5

Р. М. КИРАКОСЯН, А. К. КОСТАНЯН и Л. А. ГЮЛАМИРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1981

Изучена каустификация оборотных содовых растворов при молярном соотношении  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  к  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб}}$ , равном 0,5. Определены скорости осветления, фильтрующие свойства полученных суспензий, количество и состав промывных вод и шламов. Осуществлена опытно-промышленная проверка процесса.

Рис. 2, табл. 5, библиографические ссылки 2.

При щелочной гидротермальной обработке кремнеземсодержащих горных пород и карбонизации корректированного щелочнокремнеземистого раствора с получением содо-силикатного материала образуются оборотные растворы, содержащие:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 160 \text{ г/л}$ ,  $\text{SiO}_2$  2,8—4,0 г/л;  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{квуст}}$  отсутствует. Для организации непрерывного технологического процесса растворения  $\text{SiO}_2$  из высококремнеземсодержащих горных пород необходимо в оборотных растворах иметь  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{квуст}}$  80 и  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$  160 г/л. Следовательно, нет необходимости осуществлять полную каустификацию оборотных растворов. Одним из вариантов такой организации процесса является каустификация при известковом модуле (молярное соотношение  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  к  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб}}$ ), равном 0,5. В этом случае ожидается увеличение производительности фильтрующего оборудования и скорости осветления суспензий, увеличение степени использования извести и сокращение количества промывных вод.

Целью данной работы явилось изучение вышеуказанных параметров в каустификации при известковом модуле 0,5 в лабораторных и опытно-заводских условиях.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в стальном термостатированном реакторе при  $90^\circ$  и интенсивном перемешивании. Каустификацию проводили известью, содержащей 90,0%  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ . Периодически отбирались пробы для аналитического контроля и определения степени каустификации. Далее изучали скорость осветления полученных суспензий по известной методике [1]. Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1  
Зависимость степени каустификации от времени перемешивания при молярном соотношении  $\frac{\text{CaO}_{\text{акт}}}{\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб}}} = 0,5$

Продолжительность перемешивания, мин	Состав раствора, г/л			Степень каустификации, %
	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб}}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{квуст}}$	$\text{SiO}_2$	
0	160,0	—	2,8	0,0
2	124,0	35,2	2,0	22,0
4	96,0	64,0	1,6	40,0
7	81,6	78,4	1,2	49,0
11	79,7	80,3	0,9	50,2
20	79,7	80,3	0,9	50,2
60	79,7	80,3	0,9	50,2

Как видно из рис. 1, скорость отстаивания при известковом модуле 0,5 более чем в 2 раза выше, чем при модуле 1. Изучение скорости фильтрации [2] суспензий показало, что суспензии, полученные при каустификации с модулем 0,5, имеют значительно лучшие показатели фильтрации (табл. 2).

Шлам после каустификации в лабораторных условиях подвергали промывке при соотношении Ж:Т=1:1 на фильтре и репульсации при соотношении Ж:Т=2:1. Температура промывки 80°, продолжительность репульсации 10 мин. Данные опытов по промывке и состав шламов после промывок даны в табл. 3 и 4.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что проведение процесса каустификации при известковом модуле 0,5 позволяет не только достичь желаемого содержания  $Na_2O_{кауст}$  (не менее 80 г/л) в оборотных растворах, но и существенно улучшить технологические параметры процесса (фильтрация, скорость отстаивания шламов, промывка). Кроме того, уменьшается расход негашеной извести за счет более лучшего его использования (табл. 4). На основе лабораторных данных на опытном заводе ИОНХ АН Арм.ССР

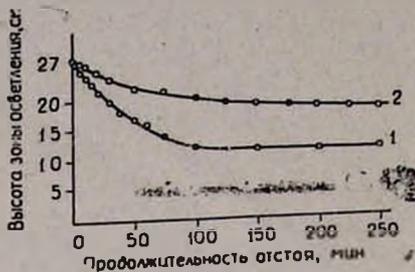


Рис. 1. Изменение зоны осветления от продолжительности опыта при известковом модуле: 1—0,5; 2—1,0.

испытана непрерывно действующая технологическая линия каустификации с противоточной схемой промывки осадка на трех барабанных вакуум-фильтрах БОК-3/1,75 (рис. 2). Результаты, полученные на опытном заводе при каустификации с известковым модулем 0,5, подтвердили лабораторные данные. В табл. 5 приведены показатели фильтрации, полученные на фильтрах БОК-3/1,75 при степени заполнения корыта 70%, с остаточным разрежением 340 мм рт ст, число оборотов барабана в минуту 1,5.

Таблица 2

Показатели фильтрации суспензий после каустификации при модулях 0,5 и 1

Известковый модуль	V ф-та, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч	V осадка, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч	G влажн. осадка, т/м <sup>2</sup> ·ч	Влажность, %	G сухого осадка, т/м <sup>2</sup> ·ч
0,5	1,83	0,41	0,61	51,70	0,30
1,0	0,52	0,34	0,50	58,30	0,21

Таблица 3

Лабораторные данные по промывке шламов

Известковый модуль	Наименование операции	Кол-во влажн. осадка, г	Влажность осадка, %	Кол-во пром. вод, мл	Содержание $Na_2O_{общ}$	
					в пром. воде, г/л	в осадке, %
1	2	3	4	5	6	7
0,5	Непромытый осадок	120,0	51,7	0	0	16,0
	После:					
	I промывки	105,0	50,0	66,0	82,5	7,3
	II пром. + I репульс.	99,6	50,0	165,6	17,7	1,9
	III пром. + II репульс.	96,7	50,0	151,2	4,7	0,4

1	2	3	4	5	6	7
	Непромывтый осадок	120,0	58,3	0	0	20,6
	После:					
1,0	I промывки	105,1	56,0	50,0	60,5	14,1
	II пром. + I репульп.	90,1	54,0	137,0	33,6	4,0
	III пром. + II репульп.	87,5	54,0	126,0	9,5	1,2

Таблица 4

Химический состав масс. % промытых шламов после каустификации

Известковый модуль	$\text{CaO}_{\text{общ}}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$	$\text{CaO}_{\text{вкт}}$	Влажность	п. п. п.
0,5	55,6	0,26	0,49	—	50,0	43,7
1,0	55,0	0,54	1,20	12,0	54,0	43,2

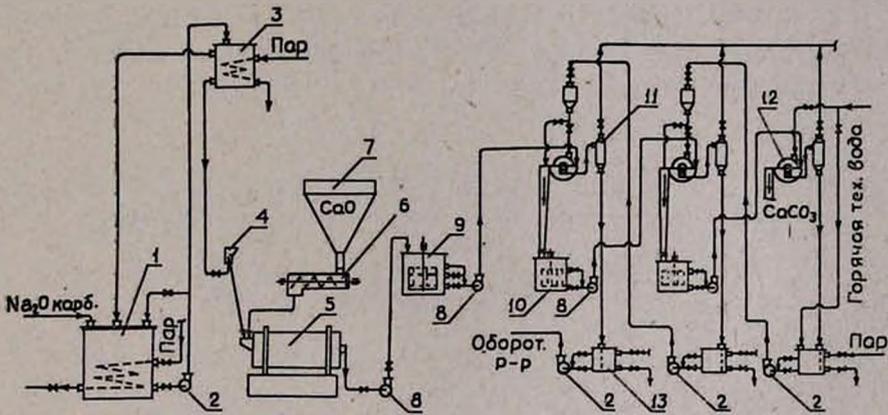


Рис. 2. Технологическая схема каустификации содовых растворов с противоточной промывкой осадка на барабанных вакуум-фильтрах: 1 — приемный бак, 2 — центробежный насос, 3 — бак постоянного уровня, 4 — щелевой дозатор, 5 — известогаситель, 6 — шнековый питатель, 7 — бункер негашеной извести, 8 — центробежный песковый насос, 9 — каустицер, 10 — репульпатор, 11 — вакуум-рессивер, 12 — барабанный вакуум-фильтр, 13 — бак фильтра.

Таблица 5

Средние показатели фильтрации суспензий на фильтре БОК-3/1.75

Толщина слоя твердой фазы, мм	Влажность твердой фазы, %	Производительность фильтра		
		по фильтрату, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	по влажному осадку, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	по сухому осадку, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$
5—6	39,5—40,5	1,0—1,1	380—420	230—250

Таким образом, показана целесообразность осуществления каустификации оборотных содовых растворов при известковом модуле 0,5 и

получены необходимые параметры по скорости каустификации, скорости осветления суспензии, фильтрации, количеству и составу промывных вод, позволяющих осуществить каустификацию в промышленном масштабе.

**ՄԻՆԹԵՏԻԿ ԶՈՒՄՓԻ «ԵՐԵՎԱՆԻՏ-25»-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ԹԵՐՔԱՎՈՐ ԱՊԱԿՈՒ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԳԻ ՀԱՏԻԿԱՎՈՐՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ**

**V. ՀԵՏԱԴԱՐՁ ՍՈՂԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌՍՏԻՅԻԿԱՑԻԱՆ 0,5 ԿՐԱՑԻՆ ՄՈՂՈՒԼԻ ԴԵՊՔՈՒՄ**

**Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Լ. Ա. ԳՅՈՒԼԱՄԻՐՅԱՆ**

*Ուսումնասիրված է հետադարձ սողային լուծույթների կաուստիֆիկացիան  $\text{CaO}$  ախտիվի և  $\text{Na}_2\text{O}$  կարբ. 0,5 մոլյար հարաբերության դեպքում:*

*Որոշված են լուծույթի պարզման արագությունը, ստացված սուսպենզիայի ֆիլտրացիոն հատկությունները, լվացման ջրերի, նստվածքի քանակները և բաղադրությունները: Պրոցեսի փորձնական արտադրական սառուցումը իրականացված է ՀՍՍՀ ԳԱ ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտի փորձնական գործարանում:*

**PROCESS FOR GRANULATION SHEET GLASS CHARGE BASED ON SYNTHETIC ROW MATERIAL — "YEREVANIT-25"**

**V. THE CAUSTIFICATION OF RECYCLED SODA SOLUTION AT 0,5 LIME MODULE**

**R. M. KIRAKOSIAN, A. K. KOSTANIAN and L. A. GYLAMIRIAN**

The caustification of recycled soda solution at active lime and sodium carbonate of 0,5 mol ratio has been studied. The clarification rate, the filtration properties of obtained suspension, and solid phase have been found.

The industrial experiment has been carried out at the experimental plant of the Institute of Inorganic and General Chemistry of Academy of Sciences of Arm. SSR.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Я. Циборовский, Основы процессов химической технологии, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 124.
2. П. Г. Романков, Руководство к практическим занятиям в лаборатории процессов и аппаратов химической технологии, Изд. «Химия», Л., 1975, стр. 98.

# ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

## VII. ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В ВИНИЛАЦЕТИЛЕН

С. М. МИРАКЯН, Н. М. ДАВТЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН и  
Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 VII 1981

Ранее было показано, что водный раствор едкого натра или карбоната натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ дегидрохлорирует 1,4-дихлор-2-бутен (1,4-ДХБ) в 1-хлор-1,3-бутадиен [1].

Целью настоящей работы является изучение реакции дегидрохлорирования 1,4-ДХБ в винилацетилен (ВА). Данный путь получения ВА представляет интерес, т. к. исключает необходимость двухстадийного дегидрохлорирования 1,4-ДХБ в ВА [2].

Дегидрохлорирование 1,4-ДХБ осуществлено 20—50% водными растворами щелочи при соотношении 1,4-ДХБ и щелочи 1: 4—5 (табл.).

Таблица

Дегидрохлорирование 1,4-ДХБ водной щелочью в присутствии катамина АБ

Концентрация раствора щелочи, %	Количество компонентов, моли		Температура реакционной среды, °С	Время проведения реакции, ч	Выход, %
	1,4-ДХБ	щелочь			
50КОН	0,05	0,4	100—110	5,5	70
50КОН	0,05	0,5	100—110	5	70
40КОН	0,05	0,4	100—110	6	68
20КОН	0,05	0,4	100	6	43
50NaOH	0,05	0,4	100—110	5,5	73
20NaOH	0,05	0,4	100	6	50

Как видно из данных таблицы, выход целевого продукта 70—73%. Снижение концентрации щелочи приводит к уменьшению выхода ВА.

Таким образом, на основании полученных данных нами предложен одностадийный способ получения ВА дегидрохлорированием 1,4-ДХБ водной щелочью в присутствии катализатора межфазного переноса.

### Экспериментальная часть

Смесь 0,05 моля 1,4-ДХБ, 0,04—0,05 моля 20—50% водного раствора щелочи и 8 г 50% водного раствора катамина АБ нагревалась при 100—110° 5—6 ч. Через 1,5—2 ч наблюдалось выделение ВА, который конденсировался в ловушке при—70°. Данные приведены в таблице.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

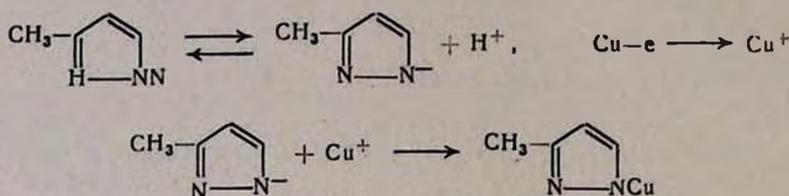
1. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
2. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, А. А. Ахназарян, Арм. хим. ж., 35, 131 (1981).

УДК 541.138.2.247

### ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ 3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛАТА МЕДИ (I)

Известно, что химическим методом из 3(5)-метилпиразола получают только полихелат двухвалентной меди.

В настоящем сообщении приводятся данные по электрохимическому методу синтеза 3(5)-метилпиразолата одновалентной меди в метанольном растворе.



С этой целью в электролитическую ячейку емкостью 42 мл, загруженную абс. метанолом, помещали электродный пакет, состоящий из чередующихся анодных и катодных медных пластин, скрепленных вместе и изолированных друг от друга прокладками из тефлона, с рабочей поверхностью 0,7 дм<sup>2</sup>, затем прикапывали 0,9 моль/л 3(5)-метилпиразола с одновременным включением постоянного электрического тока. Электролиз проводили при плотности тока 1,0 А/дм<sup>2</sup>, напряжении на электродах 2,7—3,0 В и температуре 20—22°. Количество электричества 0,4 А·ч, выход 60%. В процессе реакции конечный продукт осаждается на дне ванны, отфильтровывается, промывается метиловым спиртом и высушивается при 30—40° в вакууме 10 мм рт ст. Получается порошок светло-зеленого цвета с температурой разложения 315°. В ИК спектрах обнаружены С-Н (3130 см<sup>-1</sup>), С=C, С=N (1510, 1565 см<sup>-1</sup>) связи. Полоса N-H отсутствует. Найдено %: N 20,0; Cu 42,98. Вычислено %: N 19,37; Cu 43,94.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. СССР № 602512 (1978), Бюлл. изобр. № 14, 1978.

Н. М. АРАКЕЛЯН,  
С. А. ПАПЯН,  
С. Е. ИСАБЕКЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VI 1981