

Зависимость изменения ХПК и пороговой интенсивности запаха от поглощенной дозы при различных условиях обработки

Доза кГр	Аэрация		Облучение		Облучение с аэрацией		Аэрация		Облучение		Облучение с аэрацией	
	ХПК, мгО ₂ /л	очист- ка, %	ХПК, мгО ₂ /л	очист- ка, %	ХПК, мгО ₂ /л	очист- ка, %	Р, у. е.	очист- ка, %	Р, у. е.	очист- ка, %	Р, у. е.	очист- ка, %
0	50	0	50	0	50	0	2670	0	2670	1	2670	0
0,05	50	0	49	2	43	14	2400	10	2000	25	600	78
0,10	49	2	49	2	39	22	2200	18	1000	63	200	93
0,15	49	2	48	4	38	24	2000	25	700	74	100	96
0,25	49	2	47	6	31	38	1800	33	350	87	50	98
0,50	47	6	44	12	25	50	1600	40	100	96	1	100
1,00	40	20	32	36	20	60	1400	48	1	100	1	100

пах. Результаты очистки в различных условиях по ХПК и Р приведены в табл. 2. Наиболее эффективная очистка по ХПК происходит при облучении с аэрацией. При дозе 1 кГр очищенная вода имеет ХПК около 20 мгО₂/л, что является нормой для воды оборотного водопользования ЦБП. В этих же условиях достигается практически полная дезодорация конденсатов.

Таким образом, обработка конденсатов выпарных цехов ЦБП ионизирующим излучением в сочетании с аэрацией приводит к эффективно-му разрушению органических и неорганических серосодержащих соединений, значительному снижению ХПК и пороговой интенсивности запаха. Качество очищенной радиационным методом воды позволяет повторно использовать ее для водоснабжения любого участка ЦБП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заморцев Б. М. Использование воды в целлюлозно-бумажной промышленности.— М., 1966, с. 161.
2. Долли П. И., Шубин В. М., Брусенцева С. А. Радиационная очистка воды.— М., 1973, с. 151.
3. Шубин В. М., Брусенцева С. А., Никонова Г. К. Радиационно-полимеризационная очистка производственных стоков.— М., 1979, с. 96.
4. Петряев Е. П., Ковалевская А. М., Герасимович О. А., Шлык В. Г.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук, 1980, № 1, с. 80.
5. Milligan B., Rivett D., Savige W.— Austral. J. Chem., 1963, N 16, p. 1020.
6. Радилиз сернистых соединений, ч. IV.— Тбилиси, 1973, с. 140.
7. Лукьяница В. Г.— Докл. АН СССР, 1955, т. 102, № 6, с. 1055.
8. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод.— М., 1974, с. 335.

УДК 547.442+547.822

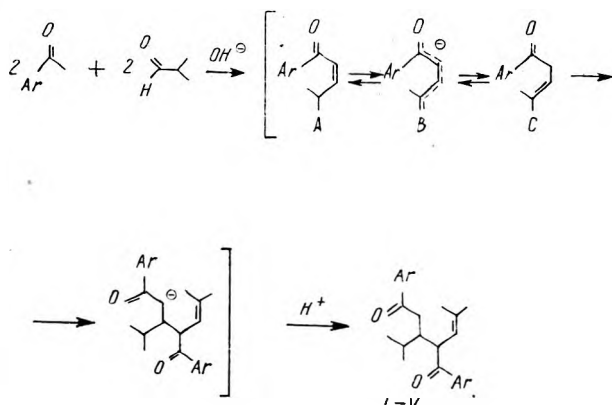
И. Г. ТИЩЕНКО, В. А. МЕЖЕНЦЕВ, Л. С. НОВИКОВ

СИНТЕЗ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ И ЦИКЛИЗАЦИЯ ИХ В ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА

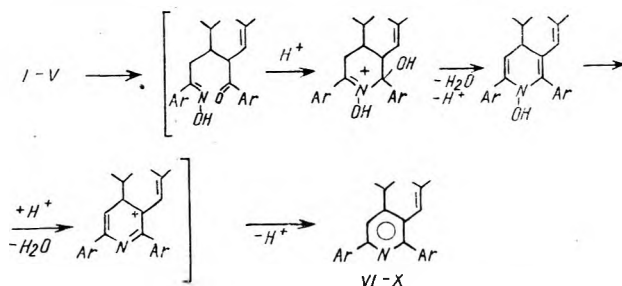
В последние десятилетия разработаны препаративные способы получения 1,5-дикетонов, являющихся основой для синтеза ценных в практическом отношении шестичленных кислород-, серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений, адамантанов и макроциклических систем [1, 2]. В то же время β , γ -непредельные 1,5-дикетоны исследованы мало. В работах [3, 4] показано, что последние могут быть использованы в синтезе винилзамещенных производных пиридина.

В продолжение исследований по синтезу и изучению свойств функционально замещенных 1,5-дикетонов в настоящей работе изучены основно-каталитическая конденсация ряда арилметилкетонов с изомаляльным альдегидом с образованием β , γ -непредельных 1,5-дикетонов и превращение их в производные пиридина.

Конденсацию арилметилкетонов с изомаляльным альдегидом, как и ранее [5—8], проводили при умеренном (до 60 °С) нагревании метанольных растворов в присутствии щелочи. При этом образуется равновесная смесь α , β - и β , γ -непредельных кетонов А и В, которые в условиях реакции подвергаются межмолекулярной конденсации Михаэля с образованием соответствующих 2-метил-5-изопропил-4,6-диароил-2-гексенов I—V с выходом 79—98 %. Во всех описанных примерах алкилирование кетоолефинами А мезомерного диенолята С, который может возникать как из α , β -, так и β , γ -непредельных кетонов А и В, протекает региоселективно в α -положение, а образования продуктов γ -алкилирования не происходит, что, вероятно, может быть связано со стерическими факторами, вызванными наличием объемного изопропильного заместителя при oleфиновой связи.



Взаимодействие синтезированных 1,5-дикетонов I—V с солянокислым гидроксиламинном при кипячении в течение 30—44 ч в смеси диоксан-метанол с выходом 54—71 % приводит к 4-изопропил-3-(2-метил-1-пропенил)-2,6-диарилпиридинам VI—X. Реакция в этом случае, видимо, протекает через стадию получения монооксимов, которые под влиянием кислоты трансформируются в конечные продукты VI—X.



где Ar = 4—C₈H₁₇O—C₆H₄ (I, VI); 4—C₆H₅—C₆H₄ (II, VII); 4—(4¹—(CH₃)₂CH—C₆H₄)—C₆H₄ (III, VIII); 3—Br—4—C₂H₅O—C₆H₃ (IV, IX); 4—(C₆H₅—CH₂)—C₆H₄ (V, X).

Строение всех полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектрами.

По данным ПМР спектров, в конденсации арилметилкетонов с изомаляльным альдегидом образуются 2-метил-5-изопропил-4,6-диароил-2-гексены I—V, представляющие собой индивидуальные, вероятно, более стабильные диастереоизомеры, имеющие константу спин-спиновой вза-

имодействия протонов, принадлежащих асимметрическим атомам углерода, как и в случае димера изобутилиденацетофенона [9], равную 8,5 Гц.

Масс-спектры низкого разрешения содержат интенсивные пики молекулярных ионов M^+ , соответствующие вычисленным значениям молекулярных масс синтезированных 1,5-дикетонов I—V, пики осколочных ионов $M^+ - 15$, $M^+ - 43$, $M^+ - 55$, $M^+ - 105$, а также пики, соответствующие ионным фрагментам ароматических групп $ArCO^+$, непредельных кетонов $[ArCOCH_2CH=C(CH_3)_2 - 1]^+$, и некоторые другие.

В ИК спектрах пиридинов VI—X, по сравнению со спектрами исходных дикетонов I—V, наблюдается исчезновение полос поглощения карбонильных групп в области $1680 - 1695 \text{ см}^{-1}$.

Спектры ПМР полученных пиридинов содержат сигналы протонов одной изопропильной группы (1,16 м. д., 6H, д, $J = 7 \text{ Гц}$; 3,10 м. д., 1H, спт, $J = 7 \text{ Гц}$), 2-метил-1-пропенильного фрагмента (1,15 м. д., 3H, с; 1,68 м. д., 3H, с; 6,14 м. д., 1H, с), а также протона пиридинового ядра (7,46 м. д., 1H, с) и арильных заместителей в области 7,20—8,10 м. д. (соединение VII), что подтверждает структуру полученных продуктов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах «UR-20» и «Specord-75 IR» в растворе CCl_4 . Спектры ПМР записаны на спектрометрах «Varian HA-100 D15» и «JNMPS-100» при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт — ТМС, химические сдвиги измерены в δ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре «Varian MAT-311» при энергии ионизирующего излучения 30 и 70 эВ. Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254». Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1,3, параметры спектров ПМР — в табл. 2,4.

2-Метил-5-изопропил-4,6-диарил-2-гексены I, IV, V. К раствору, содержащему 16—24 г едкого кали в 100 мл метанола и 0,2—0,3 г-мол соответствующего арилметилкетона, прибавляли в течение 3-15 мин при $35 - 60^\circ \text{C}$ 0,3—0,8 г-мол изомазляного альдегида и перемешивали при этой температуре в течение 30—60 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой и нейтрализовали разбавленной уксусной кислотой. Выпавший продукт отфильтровали, промыли на фильтре водой, охлажденным метанолом, гексаном и кристаллизовали из метанола или смеси бензол-метанол.

2-Метил-5-изопропил-4,6-диарил-2-гексены II, III. Дикетон II получили конденсацией 0,3 г-мол 4-фенилацетофенона с 0,8 г-мол изомазляного альдегида в растворе 240 г едкого кали в 1200 мл метанола при температуре 60°C . Дикетон III — конденсацией 0,08 г-мол 4-(4¹-изопропилфенил)-ацетофенона с 0,4 г-мол изомазляного альдегида при 60°C в

Таблица 1

2-метил-5-изопропил-4,6-диарил-2-гексены I—V

Соединение	Ar	Выход, %	$t_{пл.}^\circ \text{C}$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				C	H		C	H
I	$4 - C_6H_{17}O - C_6H_4$	79,3	93,5—94,5	79,1	10,2	$C_{40}H_{60}O_4$	79,4	10,0
II	$4 - C_6H_5 - C_6H_4$	98,4	160—160,5	86,3	7,2	$C_{36}H_{36}O_2$	86,4	7,3
III	$4 - (4^1 - (CH_3)_2CH - C_6H_4) - C_6H_4$	79,4	200—200,5	81,6	8,2	$C_{42}H_{48}O_2$	81,8	8,3
IV	$3 - Br - 4 - C_2H_5O - C_6H_3$	91,6	133,5—134,0	56,7	5,8	$C_{28}H_{34}Br_2O_4$	56,5	5,7
V	$4 - (C_6H_5 - CH_2) - C_6H_4$	94,9	134,5—135,0	86,4	7,6	$C_{38}H_{40}O_2$	86,3	7,6

Параметры спектров ПМР 2-метил-5-изопропил-4,6-диарил-2-гексенов I—V

Соединение	COCH_2	$\text{CH}=\text{C}$	$\text{CH}-\text{CH}=\text{}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$(\text{CH}_3)\text{CH}$	Ar
I	2,45—3,20 (3H, м)	5,00 (1H, д)	4,24 (1H, 2д)	1,35 и 1,62 (6H, 2с)	1,50 (1H, м)	0,84 (6H, м)	1,24(2OH, м), 3,94(4H, т) 0,84(6H, т), 1,72(4H, д), 6,85(4H, м), 7,87(4H, м)
II	2,52—3,22 (3H, м)	5,08 (1H, д)	4,36 (1H, 2д)	1,45 и 1,72 (6H, 2с)	1,80 (1H, м)	0,94 (6H, м)	7,42(14H, м), 7,92(4H, м)
III	2,50—3,20 (3H, м)	5,00 (1H, д)	4,16 (1H, 2д)	1,32 и 1,62 (6H, 2с)	1,68 (1H, м)	0,86 (6H, м)	1,22(12H, д), 2,90(12H, м), 7,20—8,00(16H, м)
IV	2,40—3,10 (3H, м)	4,88 (1H, д)	4,10 (1H, 2д)	1,35 и 1,62 (6H, 2с)	1,60 (1H, м)	0,82 (6H, м)	1,42(6H, т), 4,10(4H, м), 6,80—8,10(6H, м)
V	2,56—3,02 (3H, м)	5,20 (1H, д)	4,45 (1H, 2д)	1,42 и 1,68 (6H, 2с)	1,76 (1H, м)	0,84 (6H, м)	4,16(4H, с) 7,56(14H, м), 8,18(4H, м)

Таблица 3

4-изопропил-3-(2-метил-1-пропенил)-2,6-диарилпиридины VI—X

Соединение	Ar	Выход, %	t. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
VI	4—C ₈ H ₁₇ O—C ₆ H ₄	61,2	19—23	81,9	9,9	2,3	C ₄₀ H ₅₇ NO ₂	82,3	9,8	2,4
VII	4—C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄	71,2	130—131	89,9	7,0	3,0	C ₃₆ H ₃₃ N	90,2	6,9	2,9
VIII	4—(4'—(CH ₃) ₂ CH—C ₆ H ₄)—C ₆ H ₄	58,3	111—112	89,3	8,6	2,5	C ₄₂ H ₄₈ N	89,0	8,5	2,4
IX	3—Br—4—C ₂ H ₅ O—C ₆ H ₃	54,0	81—82	58,2	5,5	2,4	C ₂₈ H ₃₁ Br ₂ NO ₂	58,6	5,4	2,5
X	4—(C ₆ H ₅ —CH ₂)—C ₆ H ₄	59,1	95—96	88,9	8,2	2,6	C ₃₈ H ₄₁ N	89,2	8,5	2,4

Параметры спектров ПМР 4-изопропил-3-(2-метил-1-пропенил)-2,6-диарилпиридинов VI—X

Соединение	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$\text{CH}=\text{C}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$	$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_{\text{пирид.}}$	$\Delta\tau$
VI	3,08 (1H, спт)	6,10 (1H, с)	1,20 и 1,65 (6H, 2с)	1,18 (6H, д)	7,38 (1H, с)	0,84(6H, м), 1,20—1,60(24H, м), 3,85(4H, м), 6,70—8,05(8H, м)
VII	3,10 (1H, спт)	6,14 (1H, с)	1,15 и 1,68 (6H, 2с)	1,16 (6H, д)	7,46 (1H, с)	7,20—8,10(18H, м)
VIII	3,16 (1H, спт)	6,16 (1H, с)	1,20 и 1,72 (6H, 2с)	1,20 (6H, д)	7,50 (1H, с)	1,50(12H, м), 2,86(2H, м), 7,10—8,20(16H, м),
IX	3,04 (1H, спт)	6,08 (1H, с)	1,18 и 1,72 (6H, 2с)	1,16 (6H, д)	7,44 (1H, с)	1,40(6H, м), 4,00(4H, м), 6,64—8,04(6H, м),
X	3,12 (1H, спт)	6,12 (1H, с)	1,14 и 1,70 (6H, 2с)	1,20 (6H, д)	7,46 (1H, с)	3,96(4H, с), 6,96—8,00(18H, м)

растворе 60 г едкого кали в 600 мл метанола. Выделение и очистку соединений II, III проводили аналогично вышеприведенному.

4-Изопропил-3-(2-метил-1-пропенил)-2,6-диарилпиридины VI—X. Раствор 0,1 г-мол дикетонов I—V и 0,2 г-мол солянокислого гидроксиламина в смеси диоксан-метанол 1 : 1 кипятили в течение 30—44 ч до исчезновения исходных дикетонов по данным ТСХ. Реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в эфире, промывали раствором соды, водой и сушили поташом. Растворитель упаривали в вакууме, а остаток кристаллизовали из метанола или гексана. При выделении пиридина VIII остаток после упаривания реакционной смеси растворяли в смеси бензол—гексан, промывали раствором соды, водой, сушили поташом и фильтровали через 5 см слой нейтральной окиси алюминия, фильтр упаривали, а остаток кристаллизовали из метанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харченко В. Г., Чалая С. Н. 1,5-Дикетоны.— Саратов, 1977.
2. Харченко В. Г., Шебалдова А. Д., Красцова В. Н., Смирнова Н. С., Пронин А. Ф. Некоторые вопросы химии дикетонов и соединений на их основе.— Саратов, 1979.
3. Новиков Л. С., Меженцев В. А., Тищенко И. Г.— ХГС, 1979, № 12, с. 1693.
4. Тищенко И. Г., Меженцев В. А., Новиков Л. С., Волков Е. В.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1984, № 4, с. 92.
5. Новиков Л. С., Тищенко И. Г.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1970, № 5, с. 79.
6. Новиков Л. С.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1970, № 2, с. 87.
7. Меженцев В. А., Новиков Л. С.— Материалы научн.-теорет. конф. молодых ученых. Минск, 1975, с. 450.
8. Новиков Л. С., Тищенко И. Г., Меженцев В. А.— ЖОрХ, 1975, т. 11, вып. II, с. 2266.
9. Anet R.— J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 2, p. 246.