

Ուսումնասիրված են պեմզաների և տուֆերի փոշիների մակերեսների հատկությունները ծուլց է տրված, որ արթիկի տուֆը և անիի պեմզան կարող են պատկանել համասեռ մակրոսկոպիկ նյութերին, այն ժամանակ, երբ հոկտեմբերյանի, անիի ֆելզիտային տուֆերը, ինչպես նաև լիտոիդ պեմզան ունեն պոլիծակոտկեն կառուցվածք:

THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF NATURAL MINERAL RAW MATERIALS

K. A. TOROSSIAN and R. R. SARKISSOV

The properties of pumice and tuff powder surfaces have been studied. It has been shown that the Armenian tuff of Artic and the pumice of Ani may be attributed to the homogeneous macroporous materials, where as felsite tuffs of Hoctemberian and Ani, as well as the lithoid pumice possess a polyporous structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Быков, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1962.
2. Э. А. Ацагорцян, Природные каменные материалы Армении, Изд. лит. по строительству, М., 1967, стр. 46.
3. К. А. Торосян, Э. А. Караджян, Материалы IV Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии, Тбилиси, 1980, стр. 16.
4. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии, Изд. МГУ, М., 1973, стр. 265.
5. ГОСТ 87352—65.
6. С. Грег, К. Синг, Адсорбция. Удельная поверхность, Пористость, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 13.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 517—522, (1982 г.).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8+547.23+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLIV. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛИМИДО ГРУППУ

Т. А. СААҚЯՆ, А. Х. ГЮЛЬՆԱԶԱՐՅԱՆ և А. Т. БАБАЯՆ

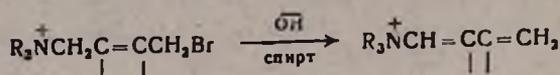
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 XI 1980

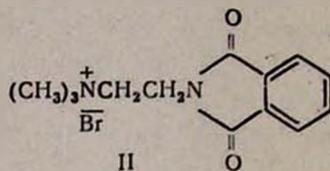
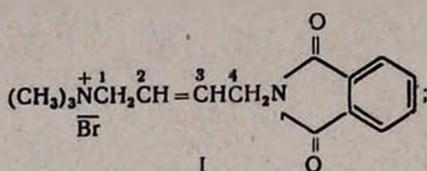
Изучено щелочное расщепление триметил(4-фталимида-2-бутенил)-(I) и триметил(2-фталимидаэтил)аммоний (II) бромидов. Показано, что при расщеплении соли I доминирует отщепление фталимида группы, а при переходе к соли II основным направлением расщепления становится отщепление третичного амина.

Библ. ссылок 7.

Аммониевые соли, содержащие 4-бром-2-бутенильную группу, под действием спиртовой щелочи гладко подвергаются 1,4-дегидробромированию с образованием 1,3-диенаммониевых солей [1].

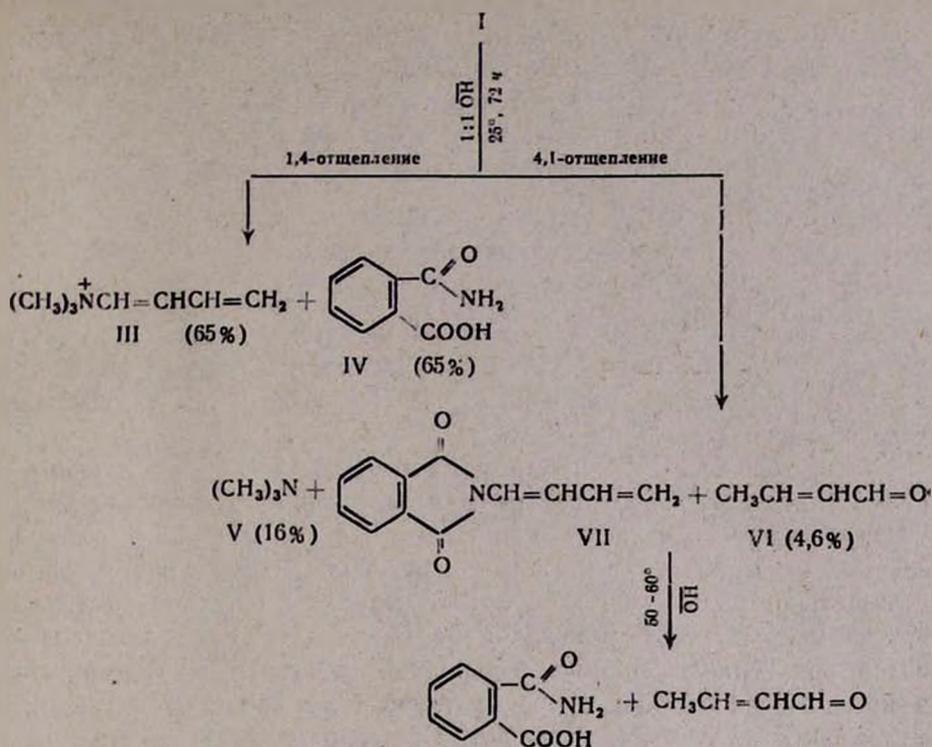


В данной работе изучено щелочное расщепление бромистых солей триметил(4-фталимида-2-бутенил)- (I) и триметил(2-фталимидоэтил) аммония(II), которые можно рассматривать как продукты нуклеофильного замещения брома фталимида группой в соответствующих бромсодержащих аммониевых солях.

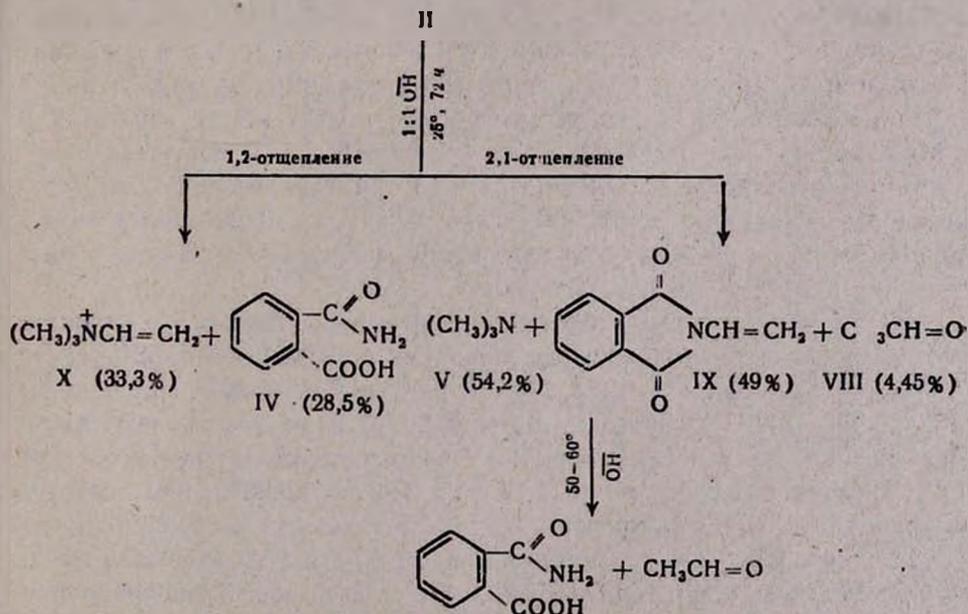


Учитывая сильное электроноакцепторное влияние фталимида группы [2], можно было ожидать, что в результате щелочного расщепления I удастся получить не только продукт 1,4-отщепления—1,3-диенаммониевую соль (III), но и продукт 4,1-отщепления—N(1,3-бутадиенил)фталимид (VII) или продукты его гидролиза.

При расщеплении соли I алкоголятом натрия при 50—60° в продуктах реакции были идентифицированы лишь триметиламин, фталевая и фталаминовая кислоты. Для получения более полной информации о промежуточных стадиях реакции в дальнейшем расщепление проводилось более мягким основанием—спиртовым раствором щелочи при 25°. При 24-часовом выдерживании соли I с эквимолярным количеством щелочи было получено лишь 8% триметиламина, что овидетельствовало об очень медленном протекании 4,1-отщепления в выбранных условиях. При дальнейшем расщеплении реакционного остатка при 80—90° с избытком щелочи был идентифицирован и винилацетилен—продукт расщепления 1,3-диенаммониевой соли. Окончательный ответ о направлении реакции был получен лишь после выдерживания соли (I) с эквимолярным количеством щелочи при 25° в течение 72 ч. При этом были получены 16% триметиламина (V), 65% триметил(1,3-бутадиенил)аммоний бромида (III), 65% фталаминовой кислоты (IV), 4,6% кротонowego альдегида (VI) и около 10% N-(1,3-бутадиенил)фталимида (VII). Полученные данные свидетельствуют о большей легкости отщепления фталимида группы по сравнению с третичным амином при расщеплении I.



Если такое течение реакции обусловлено лишь сильным электроноакцепторным влиянием аммонийного азота на α -водородный атом и наличие двойной связи в молекуле I не играет существенной роли, то аналогичное направление реакции можно было ожидать и при расщеплении соли II. Однако в описанных условиях расщепление II привело к образованию 54% триметиламина (V), 28,5% фталаминовой кислоты (IV), 4,5% ацетальдегида (VIII) и 49% N-винилфталимида (IX).



Такое резкое отличие направлений расщепления в солях I и II, вероятно, обусловлено тем, что при образовании карбанионного центра у имидного азота в соли I имеется возможность делокализации отрицательного заряда и по аллильной, и по фталимида системе, что, естественно, уменьшает вероятность 4,1-отщепления, а в соли II такая делокализация невозможна.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ТСХ проводилась на пластинках силуфол UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода—10 : 7 : 6 : 4. Проявитель—пары йода. Соль I с т. пл. 221° получена согласно [3]. R_f 0,5. Соль II с т. пл. 262° получена согласно [6].

Расщепление соли I метилатом натрия. В колбу Вюрца, снабженную нисходящим холодильником и поглотителями с титрованным раствором соляной кислоты, помещалось 3,4 г (0,01 моля) соли I и 0,02 моля метилата натрия в 10 мл метанола. Реакционная смесь выдерживалась при 55—60° 3 ч. В поглотителях с кислотой обнаружено 0,00808 моля (80,8%) триметиламина. Реакционная смесь разбавлялась водой, подкислялась бромистоводородной кислотой и экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира выделено 1,2 г кристаллической смеси фталевой и фталаминовой кислот. Согласно полученной мол. массе (155) в смеси 0,0063 моля (63%) фталаминовой и 0,0009 моля (9%) фталевой кислоты. Из смеси осажден 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) фталаминовой кислоты с т. пл. 295—297°. Согласно [4], т. пл. 298°. Из водного слоя выделено еще 0,4 г (0,0024 моля, 24%) фталевой кислоты с т. пл. 206°. Согласно [5], т. пл. 207°. М. м. найд. 163,6. $C_8H_6O_4$. М. м. выч. 166.

Расщепление соли спиртовой щелочью. а). Аналогично предыдущему опыту в колбу помещалось 3,4 г (0,01 моля) соли I и 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 5 мл спирта. Реакционная смесь выдерживалась при 25° 24 ч. После отгонки под умеренным давлением в ловушках с кислотой обнаружено 0,0008 моля (8%) триметиламина (V). Затем к реакционной смеси добавлялось еще 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 3 мл спирта. Смесь выдерживалась при 80—90° 2 ч. В ловушках с кислотой обнаружено еще 0,0079 моля (79%) триметиламина (V). Отдельным опытом показано, что в этих условиях из 1,7 г (0,005 моля) соли I образуется 55 мл (~50%) винилацетилена, дающий желтый осадок ацетиленида меди с раствором Илосвая.

После обработки смеси бромистоводородной кислотой и экстракции эфиром из эфирной вытяжки выделено 1,42 г (0,0088 моля, 88%) IV с т. пл. 148°. Согласно [4], т. пл. 148°. Т. пл. 2,4- ДНФГ 297°. Найдено %: N 20,46. $C_{14}H_{11}N_5O_6$. Вычислено %: N 20,28. б). Из тех же количеств соли и щелочи, что и в (а), после 72-часового выдерживания смеси при 25° обнаружено 0,0016 моля (16%) V. После подкисления смеси и экстракции эфиром в эфирном экстракте обнаружено 0,00657 моля (65,7%) кислоты. После удаления эфира получено 1,04 г (0,00633 моля, 63,3%) IV. М. м. найд. 166,7. $C_8H_7NO_3$. М. м. выч. 165. В водном отгоне

обнаружено 0,00046 моля, (4,6%) VI с т. пл. 2,4-ДНФГ 190—191°. Найдено %: N 22,16. $C_{10}H_{20}N_4O_4$. Вычислено %: N 22,40.

Остаток обрабатывался абс. спиртом и после его удаления выделено 1,25 г (0,0065 моля, 65%) III с т. пл. 153—154°. Согласно [1], т. пл. 154°. М. м. найд. 190. $C_7H_{14}NBg$. М. м. выч. 192. Не растворившийся в спирте остаток несколько раз экстрагировался хлороформом. После удаления хлороформа выделено 0,2 г (~0,001 моля, ~10%) VII в виде вязкой, медообразной массы. ИК спектр, cm^{-1} : 745, 770, 910, 990, 1500, 1525, 1575, 1600, 1715, 1765, 3090 (сопр. карбонильная, концевая винильная и фталимидо группы). Щелочное расщепление VII при 50—60° приводит к образованию IV и VI, что доказывается отсутствием депрессии температуры плавления соответствующих 2,4-ДНФГ с известными образцами.

Расщепление соли II. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 3,7 г (0,012 моля) соли II и 0,68 г (0,012 моля) едкого кали в 6 мл спирта получено 0,0065 моля (54,2%) триметиламина (V), 0,00342 моля (28,5%) IV с т. пл. 148°, 0,000535 моля (4,45%) ацетальдегида (VIII) с т. пл. 2,4-ДНФГ 143°. Не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

После удаления водно-спиртовой смеси органическая часть отделялась от неорганической. Не растворившийся в абс. спирте осадок несколько раз экстрагировался хлороформом. После удаления хлороформа выделен 1 г (0,0058 моля, 49%) IX с т. пл. 84—85°. Согласно [7], т. пл. 86°. ИК спектр, cm^{-1} : 745, 770, 910, 990, 1500, 1575, 1600, 1715, 1770, 3090 (сопр. карбонильная, концевая винильная и фталимидо группы). Щелочное расщепление IX при 50—60° приводит к образованию IV и VIII, что доказывается отсутствием депрессии температуры плавления 2,4-ДНФГ с известными образцами.

В растворенной в спирте органической части титрованием обнаружено 0,0052 г-эква ионного галогена. После удаления спирта получено 1,2 г кристаллического вещества с М. м. найд. 230,8, согласно чему оно представляет собой смесь 56% (0,004 моля, 33,3%) приметилвиниламмоний бромид (X) и 44% (0,0017 моля, 14,1%) исходной соли.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CLIV. ՅՏԱԿՄԻՒՈ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

S. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱՐՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1-տրիմեթիլամոնիում-4-ֆտալիմիդո-2-րուտեն-(I) և 1-տրիմեթիլամոնիում-2-ֆտալիմիդոէթան-(II) բրոմիդների հիմնային ճեղքումը: Յույց է տրված, որ եթե առաջին աղի ճեղքման ժամանակ գերակշռում է ֆտալիմիդո խմբի պոկումը, ապա երկրորդին անցնելիս հիմնականում պոկվում է երրորդային ամինը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS
CLIV. THE BASIC CLEAVAGE OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
A PHTHALIMIDO GROUP

T. A. SAAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and A. T. BABAYAN

The basic cleavage of 1-trimethylammonium-4-phthalimido-2-butene and 1-trimethylammonium-2-phthalimidoethane bromides has been studied. It has been shown that if in the case of the former the phthalimido group was mainly eliminated, then the tertiary amine was eliminated in the case of the former.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972)
2. H. S. Gutowsky, C. H. Holt, J. Am. Chem. Soc., 72, 4677 (1950).
3. А. Х. Гюльназарян, А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).
4. Словарь орг. соед., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 474.
5. Справочник химика, т. II, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 1062.
6. S. Gabriel, Ber., 53B, 1985 (1920).
7. Словарь орг. соед., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 477.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 522—527 (1982 г.).

УДК 547.366

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVIII. СИНТЕЗ И ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ
АЛЛИЛВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1981

Разработан метод синтеза замещенных диеналленов на основе прототропии аллилвинилацетилена и его производных.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Катализируемая основаниями прототропия алкинов является удобным методом построения молекул с кумулированными кратными связями, в том числе природного происхождения [1]. Изомеризации указанного типа использованы для получения еналленов, ряд представителей которых обнаружен в растительном мире [2]. Нам казалось целесообразным применить прототропную изомеризацию для синтеза диеналленов—соединений, представляющих не только большой теоретический, но и практический интерес [3]. В качестве исходных компонентов были выбраны аллилвинилацетилены. В процессе работы выяснилось, что известные методы синтеза последних по реакции Иоцича из винилэти-