

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. С. Коломников, М. Х. Григорян, Усп. хим., 47, 603 (1978).
2. А. Л. Капидус, Ян Юн Бин, Усп. хим., 50, 111, (1981).
3. G. Ozin, H. Huber, McIntosh, Inorg. Chem., 17, 1472 (1978).
4. Т. С. Куртиян, С. Г. Казарян, Арм. хим. ж., 34, 375 (1981).
5. P. H. Nauge, J. L. Margrave, J. W. Kaufmann, N. A. Rao, M. M. Kanarski, J. P. Bell, W. E. Bellups, J. C. S. Chem. Comm., 1981, 1259.
6. Ю. А. Борисов, Ю. С. Некрасов, Т. В. Лысяк, И. С. Коломников, Ю. Я. Харитонов, Коорд. хим., 4, 1512 (1978).
7. J. Lousfert, C. R. hebdom. Seances. Acad. Sci., 233, 381 (1951).
8. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., «Мир», 1966.
9. K. Buifs, C. J. H. Schutte, Spectrochim. Acta, 17, 927 (1961).
10. Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник, Н. А. Князева, И. С. Коломников, Коорд. хим., 8, 1285 (1982).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 390—391 (1984 г.)

УДК 547.814

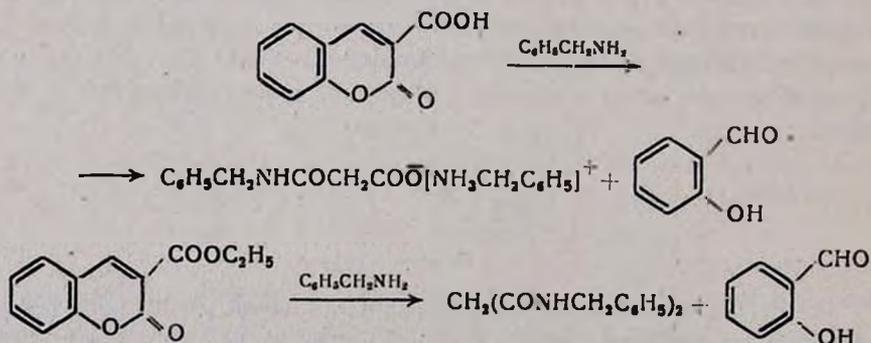
LXXXVIII. КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА 3-КАРБОКСИ- И 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИНОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН, Г. С. АЧАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 II 1983

Ранее нами было установлено, что 3-карбокситрифторметилкумарины (I) и 3-карбэтокситрифторметилкумарины (II) с первичными аминами в присутствии воды в зависимости от соотношения компонентов реагируют либо только по функциональной группе (1:1; 1:1,5; 1:2), либо с одновременным расщеплением кумаринового кольца (1:3; 1:4) [1].



В абсолютных органических растворителях реакция протекает только с функциональной группой с сохранением лактонного кольца [2].

В данной работе мы задались целью определить константы скоростей расщепления кумаринового кольца 3-функционально замещенных кумаринов.

В литературе описана методика оценки величин констант скоростей расщепления лактонного кольца природных кумаринов [3] и незамещенного кумарина [4] с применением полярографического метода.

Методом изоляриальных серий с применением полярографии нами показано, что расщепление лактонного кольца 3-карбокси- и 3-карбэтоксикумаринов бензиламином при молярном соотношении 1 : 4 в различных водно-органических растворителях протекает по первому порядку (суммарный порядок).

Результаты приведены в таблице.

Таблица
Константы скоростей расщепления кумаринового кольца 3-карбокси- (K_I) и 3-карбэтоксикумаринов (K_{II}) в различных средах

Растворитель	$K_I \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	$K_{II} \cdot 10^{-3}$, c^{-1}
Этанол	5,2	4,4
Пропанол	4,4	3,1
Диметилформамид	5,0	4,1
Бензол	1,2	1,6
Вода	14,8	12,1
Этанол (50%)	9,8	4,7
Этанол (70%)	5,5	4,6
Этанол (90%)	5,2	4,36

Из таблицы видно, что наибольшие значения констант скоростей наблюдаются в воде.

Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводили на полярографе Р-55 в ячейке с внутренним анодом. К $2,5 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$ раствора 3-карбокси- или 3-карбэтоксикумарина добавляли $2,5 \text{ мл}$ раствора фона (5% раствора LiCl в соответствующем растворителе) и $2 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М}$ раствора бензиламина. Полярограммы снимали при катодной поляризации в интервале $(-1) \rightarrow (-3)$ через каждые 10 мин.

Расчет констант скоростей вели по формуле для реакции первого порядка. Характеристика капилляра $2,17 \text{ мг}^2 \cdot c^{-1}$. Чувствительность гальванометра $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ мкА/мм/м}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Э. В. Ванян, Ж. Г. Бояджян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 34, 876 (1981).
2. А. А. Аветисян, Э. В. Ванян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 32, 393 (1979).
3. Ю. Е. Орлов, А. П. Прокопенко, ХПС, 216 (1969).
4. Ю. Е. Орлов, Г. В. Пискарев, ЖОХ, 9, 2062 (1975).