

Содержание таллия определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок. В стандартном образце руды с аттестованным содержанием таллия 0,030% найдено по предлагаемой методике 0,029% таллия (степень надежности $P=0,95$ и $n=5$, $S_r=0,07$).

ԹԱԼԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՔՍԻԴԱ-ՄԱՆԳԱՆԱՆՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՍԱՖՐԱՆԻՆ Տ-ով

Ձ. Ա. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ Լ. Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Մշակված է մանգանի օքսիդային հանքերում թալիումի միկրոքանակների որոշման լուծահանման-սպեկտրոֆոտոմետրիկական եղանակ հիմնային ներկայութիւն սաֆրանին Տ-ով: Սաֆրանին Տ-ի քլորթալատը լուծահանվում է իզոպենտիլացետատով ազաթիվային լուծույթներից 3,0-ից մինչև 1,0 Մ թթվութիւն պայմաններում: Հայտնաբերման սահմանը կազմում է 0,1 մկգ/մլ: Որոշմանը խանգարում են ոսկի (III)-ը, ծարիր (V)-ը, քրոմ (VI)-ը, սընդիկ (II)-ը, նիտրատ-իոնները:

THALIUM DETERMINATION IN MANGANESE-OXIDIC ORES BY SAFRANINE T

J. A. MIKAEKIAN, V. J. ARTSROUNI and A. G. KHACHATRIAN

An extraction-spectrophotometric method of thalium microquantities determination in manganese oxidic ores by safranine T has been worked out. Chlorothallate of safranine T is extracted by isopentylacetate from hydrochloric solutions over a range of $pH=3,0-1,0$ M. The lower limit of detection of the method $0,1 \text{ } \mu\text{kg/ml}$, gold (III), antimony (V), chromium (VI), mercury (II), and nitrate ions interfere in the analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь—Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 11, с. 1211.
2. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь—Укр. хим. ж., 1968, т. 34, № 5, с. 400.
3. Матаеев М. А., Щербов Д. П., Ахметова С. Д.—ЖАХ, 1974, т. 29, № 4, с. 740.
4. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь—ЖАХ, 1968, т. 23, № 7, с. 934.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 675—678 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ЗАМЕЩЕННЫЕ 4-МЕТИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДЫ В РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1987

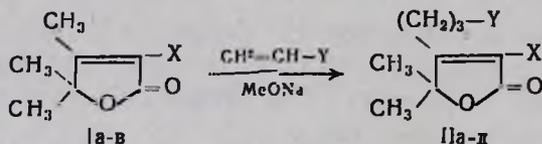
Конденсацией замещенных 4-метил- Δ^3 -бутенолидов с акрилонитрилом и метиловым эфиром акриловой кислоты получены соответствующие 4- γ -циан- и 4- γ -карбметоксипропил- Δ^2 -бутенолиды. На примере реакции цианэтилирования 4,4,5-триметил- Δ^3 -бутенолида показан вклад электроноакцепторных групп в α -положении на подвижность атомов водорода метильной группы в β -положении к двойной связи.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Ранее была показана подвижность атомов водорода метильной группы при двойной связи в 3-карбэтоксн-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиде в реакциях бромирования молекулярным бромом или N-бромсукцинимидом [1].

Особенности строения 3-акцепторнозамещенных Δ^3 -бутенолидов [2, 3] обуславливают высокую СН-кислотность метильной группы в положении 4, что проявляется в их способности вступать в различные реакции. Мы попытались использовать указанные непредельные γ -лактоны в реакции цианэтилирования. Оказалось, что замещенные 4-метил- Δ^3 -бутенолиды вступают в реакцию конденсации с акрилонитрилом и метиловым эфиром акриловой кислоты в присутствии метилата натрия при нагревании до 40—50°, образуя соответственно 4- γ -циан- и 4- γ -карбэтоксн- Δ^3 -бутенолиды с высокими выходами.

При цианэтилировании 3-ацетил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида не исключено протекание реакции и по метильной группе в ацетильном заместителе. Однако обнаружить соответствующие продукты нам не удалось. Полученные данные дают основание сделать вывод о большей реакционной способности метильной группы в положении 4 лактона по сравнению с метильной группой заместителя в положении 3.



IIa. X=CN, Y=CN; IIб. X=COCH₃, Y=CN; IIв. X=COOEt, Y=CN;
 IIг. X=CN, Y=COOCH₃; IIд. X=COOEt, Y=COOCH₃.

Строение полученных соединений II (а-д) установлено данными ИК и ПМР спектров, а также получением производных по ацетальной и сложноэфирным группам.

Таким образом, высокая активность метильной группы в замещенных 4-метил- Δ^3 -бутенолидах позволяет получить новые функционально замещенные непредельные лактоны, которые могут представить интерес в качестве биологически активных веществ.

Установлено, что электроноакцепторные группы в положении 3 вносят существенный вклад в подвижность атомов водорода метильной группы при непредельной связи лактона. Оказалось, что 4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид [4] не вступает в реакцию с акрилонитрилом в условиях реагирования его 3-цианоаналога.

По-видимому, описываемая реакция представляет собой частный случай конденсации Михаэля аналогично димеризации пиперитона [5, 6]. В отличие от последней димеризация 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида путем насыщения непредельной связи бутенолида атомом водорода метильной группы не происходит. Осуществить указанную реакцию не удалось ни при изменении концентрации катализатора, ни при увеличении длительности процессов, что можно объяснить стерическими затруднениями.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системе бензол—ацетон, 3:1. Проявитель—пары йода.

Взаимодействие бутенолидов I (а-в) с акрилонитрилом и этиловым эфиром акриловой кислоты. К смеси 0,017 моля бутенолида I (а-в) и 0,017 моля акрилонитрила или метилового эфира акриловой кислоты при перемешивании и охлаждении прикапывали метилат натрия (0,1 г Na в 10 мл метанола). Перемешивание продолжали 3—4 ч при комнатной температуре, реакционную смесь подкисляли разбавленной (1:1) соляной кислотой и образовавшиеся кристаллы перекристаллизовывали из этилацетата. Физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице. 2,4-Динитрофенилгидразон соединения IIа и фенилгидразид соединения IIв получены по общепринятой прописи [7]. ИК спектры, см⁻¹: IIа, 1760 (C=O лакт.), 2250 (CN), 1640 (C=C); IIб, 1760 (C=O лакт.), 1640 (C=C), 1730 (CO₂C₂H₅), 2260 (CN); IIв, 1758 (C=O лакт.), 1640 (C=C), 1720 (COCH₃), 2255 (CN); IIг, 1762 (C=O лакт.), 2260 (CN), 1640 (C=C), 1720 (CO₂CH₃); IIд, 1755 (C=O лакт.), 1640 (C=C), 1715 (CO₂CH₃), 1730 (CO₂C₂H₅).

ПМР спектр, м. д. (CD₃OD): IIа, 1,6 с (6H, 2CH₃), 2,5—3 м (4H, CH₂), 2—2,5 м (2H, CH₂); IIб: 1,6 с (6H, 2CH₃), 2,5—3 м (расш. триплет.) (4H, 2CH₂), 2—2,5 (2H, CH₂); IIг, 1,6 с (6H, 2CH₃), 2,5—3 м (4H, 2CH₂), 2—2,5 м (2H, CH₂), 3,5 с (3H, CH₃).

Таблица

Замещенные Δ²-бутенолиды

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C Т. кип., °C	n _D ²⁰	R _f	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. производных, °C
					C	H	N	C	H	N	
IIа	90	174—175	—	0,67 бензол— ацетон 1:2	64,94	5,80	13,61	64,70	5,88	13,72	—
IIб	86	143—144	—	0,63 бензол— ацетон 1:2	65,24	6,83	6,29	65,15	6,79	6,33	160—161*
IIв	85	135—136	—	0,70 бензол— ацетон 2:3	62,79	6,79	5,61	62,15	6,77	5,58	123—124**
IIг	69	132—134	1,4595	0,66 эфир— гексан 2:1	60,99	6,43	5,79	60,76	6,32	5,90	108—110*
IIд	64	141—143	1,4625	0,62 эфир— гексан 3:1	59,31	7,24	—	59,15	7,01	—	—

* 2,4-Динитрофенилгидразон. ** Фенилгидразид.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԿԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԿԱՎԱՌՈՒՄ

ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ 4-ՄԵԹԻԼ-Δ³-ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԸ ՄԻԽԱՅԵԼԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Տեղափոխված 4-մեթիլ-Δ³-բուտենոլիդների կոնդենսացումով ալրիլոնիտրիլի և ալրիլաթթվի մեթիլալիլ էսթերի հետ ստացվում են համապատասխան 4-ցիան- և 4-կարբէթօքսի-Δ³-բուտենոլիդներ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES.

SUBSTITUTED 4-METHYL-Δ³-BUTENOLIDES IN MICHAEL REACTION ;

A. A. AVETISSIAN, A. A. KAGRAMANIAN and G. S. MELIKIAN

The interaction of substituted 4-methyl-Δ³-butenolides with acrylonitrile and methyl ester of acrylic acids has been investigated. It has been shown that 4-methylsubstituted Δ³-butenolides act as the nucleophilic reagents in Michael reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Аветисян И. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 36.
2. Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т., Мацолян С. Г. — ЖОрХ, 1971, т. 7, № 3, с. 962.
3. Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Мангасарян Ц. А., Мацолян С. Г., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 3, с. 962.
4. Аветисян А. А., Татевосян Г. Е., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 9, с. 777.
5. Cole Cr. — Chem. a. Ind., 1954, p. 661.
6. Taylor — Chem. a. Ind., 1954, p. 272.
7. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррил Т. — Идентификация органических соединений. М., Мир, 1983, с. 185, 345.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 678—681 (1988 г.)

УДК 547.77

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛИДОНОВ
НА ОСНОВЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

А. А. АВЕТИСЯН, Р. И. ГЕЗАЛЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1987

Взаимодействием гидразида этиленкетала ацетоуксусной кислоты с алифатическими кетонами синтезированы пиразолидоны-3 с диоксолановым заместителем в положении 4. Получены комплексы синтезированного пиразолидона-3 с некоторыми солями, рассмотрены схемы циклизации аминопроизводных ацетоуксусной кислоты.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.