

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալուշյան,
Հ. Կ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Ն.
Տեր-Մինասյան (գիտ. բարձրագույն), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-
чуджян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян,
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т.
Татевосян (ответ. редактор), Л. Е. Тер-Минасян (уче-
ный секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության նստիչի՝ Երևան, Բարեկամության, 24:



В. П. Петросян и А. В. Джанбарянц

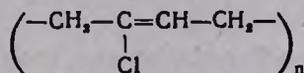
Исследование диэлектрических потерь и проницаемости полихлоропрена

Диэлектрическая поляризация хлорсодержащих полимеров изучалась на поливинилхлориде, поливинилиденхлориде, хлорстиролах и других полимерах. Особенностью диэлектрических свойств таких полимеров является отсутствие заметного проявления дипольно-радикальных потерь. Их отсутствие в хлорстиролах [1] объясняется наличием достаточно прочного межмолекулярного взаимодействия. При исследовании диэлектрических потерь в поливинилхлориде [2] на кривых зависимости фактора потерь от частоты были получены два различного рода максимума. Высокотемпературный максимум получен при частоте 10^3 гц, тогда как низкотемпературный—при частоте 10^6 гц. Оба максимума смещаются в область низких частот с уменьшением температуры и обусловлены релаксационными процессами с энергиями активаций 15 и 87 ккал/моль. Второй максимум относился к дипольно-эластическим потерям. Для исследования природы процессов этого максимума изучались потери энергии электрического поля на трех образцах поливинилхлорида различного молекулярного веса при $45,5^\circ$ [3]. Результаты опытов свелись к тому, что оба максимума не обязаны своим появлением релаксации концевых групп.

Подобные опыты с поливинилиденхлоридом не привели к аналогичным результатам [4], т. е. в поливинилиденхлориде отсутствуют дипольно-радикальные потери.

Второй особенностью этих полимеров является уменьшение фактора потерь с уменьшением температуры [2]. Правда, в галоидных хлорстиролах этого явления нет [1], но в поливинилхлориде оно проявляется довольно заметно.

Оба указанных фактора легко можно было бы проверить на примере полихлоропрена:



В работе [5] изучалась полихлоропреновая резина, содержащая 7% MnO и 5% ZnO, на различных стадиях растяжения. Растяжение приводило к кристаллизации, чем вызывалась неоднородность структуры.

Нашей задачей являлось изучение диэлектрических свойств нерастянутого каучука полихлоропрена при различных частотах и в

широкой температурной области. Вместе с тем было важно провести опыт так, чтобы в структуре образца особых изменений не возникало.

Технология приготовления образцов

На структурные особенности каучуков существенное влияние оказывает ряд технологических факторов (температура полимеризации, вид и процентное содержание регулятора).

Полимеризация хлоропрена проводилась при повышенной температуре (40°C) с регулятором меркаптан (додецил) $0,70\%$ содержания.

После переосаждения этиловым спиртом и сушки каучука последний растворялся в бензоле. Раствор наливался в сосуд с ртутью и помещался в слабом вакууме.

Полученная пленка имела среднюю толщину $0,7 \text{ мм}$. Отсутствие заметного проявления кристаллизации пленки проверялось рентгеноструктурным анализом. После четырехмесячного пребывания образца при обычных условиях в нем никаких следов кристаллов или иных неоднородностей не было обнаружено. После приготовления пленки образец сушился в вакууме в течение недели для полного удаления растворителя.

На пленку приклеивались фольговые электроды вазелиновым маслом. Измерения производились сразу же после приготовления образца.

Методика измерения ϵ и $\text{tg } \delta$

Для измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) были сконструированы две ячейки. С помощью одной из них проводились измерения при низких температурах (от -65° до комнатной температуры). Из этой ячейки выкачивался воздух, после чего она помещалась в термостат с сухим льдом.

Вторая ячейка была предназначена для измерений при температурах выше комнатной. Измерение ϵ и $\text{tg } \delta$ проводилось в области от -65 до 20°C и от $5 \cdot 10^2$ до $1,2 \cdot 10^7 \text{ гц}$ с помощью моста переменного тока и куметра типа „Tesla“.

Принципиальная схема моста переменного тока отличается от схемы моста Шеринга тем, что мост был рассчитан на область звуковых частот, а балансировка его осуществлялась двумя конденсаторами при постоянных значениях сопротивлений схемы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунках 1 и 2 приводятся частотные зависимости угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полихлоропрена. Как видно из этих рисунков, кривые угла диэлектрических потерь имеют максимумы, смещающиеся в область высоких частот с увеличением температуры.

Диэлектрическая проницаемость с увеличением частоты уменьшается. Подобные же результаты получены для температурной зависимости угла диэлектрических потерь (рис. 3) и диэлектрической проницаемости (рис. 4) исследуемого образца.

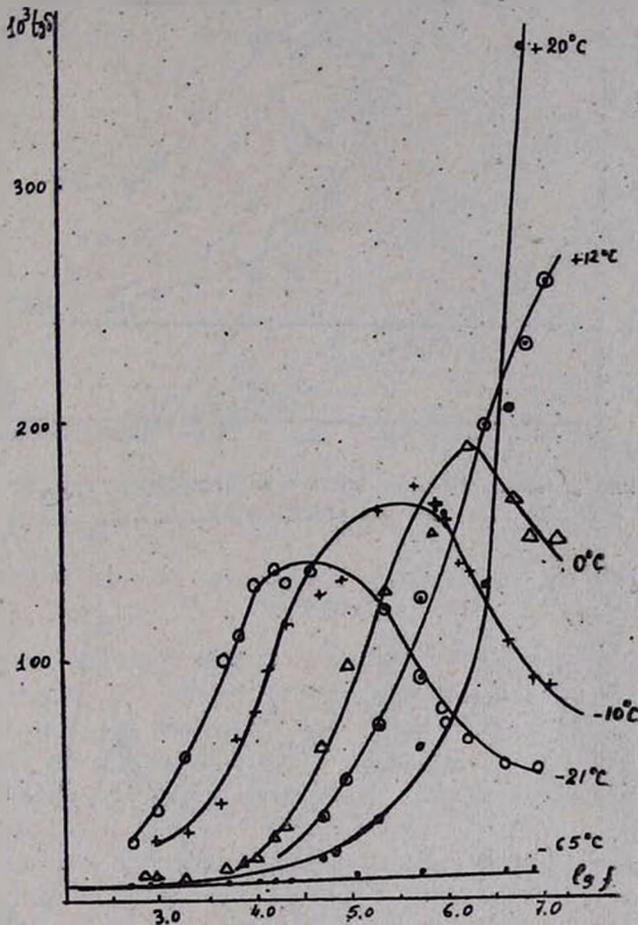


Рис. 1. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ полихлоропрена при различных температурах.

Все указанные данные показывают наличие одного релаксационного механизма диэлектрических потерь в изученной области температур и частот. Построенная по полученным графикам зависимость $\lg f_{\text{max}}$ от $1/T^\circ\text{K}$ приводит к энергии активации 31,5 ккал/моль, что характерно для дипольно-эластических потерь, связанных со смещениями сегментов из одного положения равновесия в другое.

Дипольно-радикальные потери в хлоропрене отсутствуют. Кроме того, из рисунков 1 и 3 видно, что $\text{tg } \delta$ уменьшается с понижением температуры. Это явление может быть связано либо с выключением части диполей из релаксационного процесса поляризации с охлаждением образца, либо с расширением спектра времен релаксации в связи

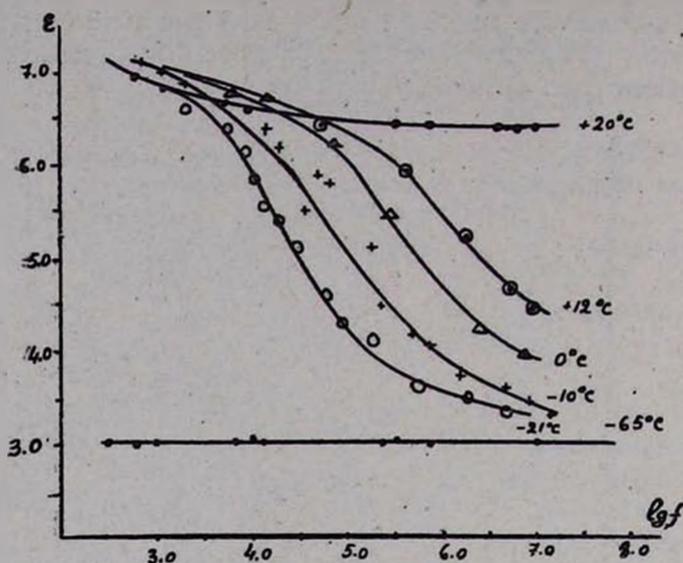


Рис. 2. Частотная зависимость ϵ полихлоропрена при различных температурах.

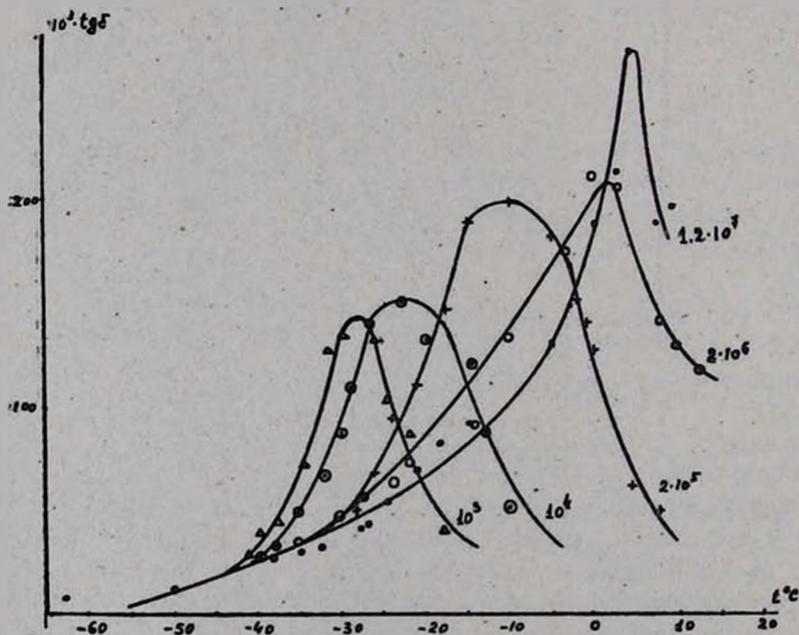


Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ полихлоропрена при различных частотах.

с появлением дополнительной неоднородности за счет частичной кристаллизации. Второй фактор исключался тем, что образец охлаждался в течение 10—15 минут до температуры -65° , т. е. ниже температуры стеклования полихлоропрена -45° [6]. Затем образец нагревался со скоростью выпаривания сухого льда из термостатирующего устройства. Прогрев образца от -65° до комнатной длился в течение 10—12 часов.

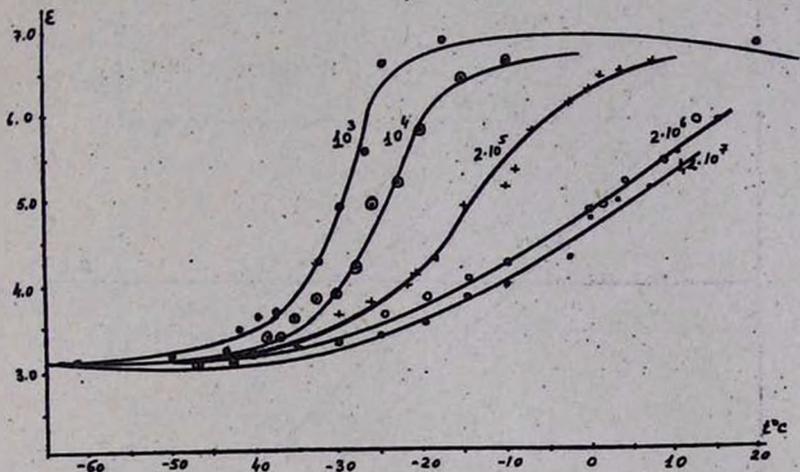


Рис. 4. Температурная зависимость ϵ полихлоропрена при различных частотах.

За такое время заметной кристаллизации в образце не могло возникнуть, если учесть, что скорость кристаллизации полихлоропрена достигает максимальной величины при относительно высокой температуре (-5°), а исследуемый образец в течение четырехмесячного пребывания при комнатной температуре не показал и следов кристаллов на рентгенограммах.

Для проверки этого заключения необходимо рассчитать по теории Фусса и Курквуда [7] параметр α как тангенс угла наклона функции

$$y = \operatorname{arsh} \frac{\epsilon'_m \left(2 + \frac{1}{\epsilon''/2} \right)}{\epsilon'' \left(2 + \frac{1}{\epsilon'/2} \right)}$$

при различных частотах, причем уменьшение

параметра покажет расширение спектра времен релаксации, что в свою очередь доказывает возникновение неоднородности структуры. Как видно из рисунка 5, функция y представляет собой семейство параллельных прямых с одинаковым α . Иначе говоря, уменьшение абсолютной величины $\operatorname{tg} \delta$ не обязано возникновению каких-либо неоднородностей структуры. Таких неоднородностей с изменением температуры образца просто не возникает.

Тогда остается первое допущение относительно выключения диполей с охлаждением образца. Естественно ожидать, что если оно имеет место, то должно быть изменение эффективного дипольного

момента с температурой. Пользуясь методикой круговых диаграмм Дэвидсона и Коля [8], построены кривые зависимости ϵ'' от ϵ' полихлоропрена для тех же температур, что указаны на предыдущих рисунках. На рисунке 6 приводятся кривые зависимости ϵ'' от ϵ' для поли-

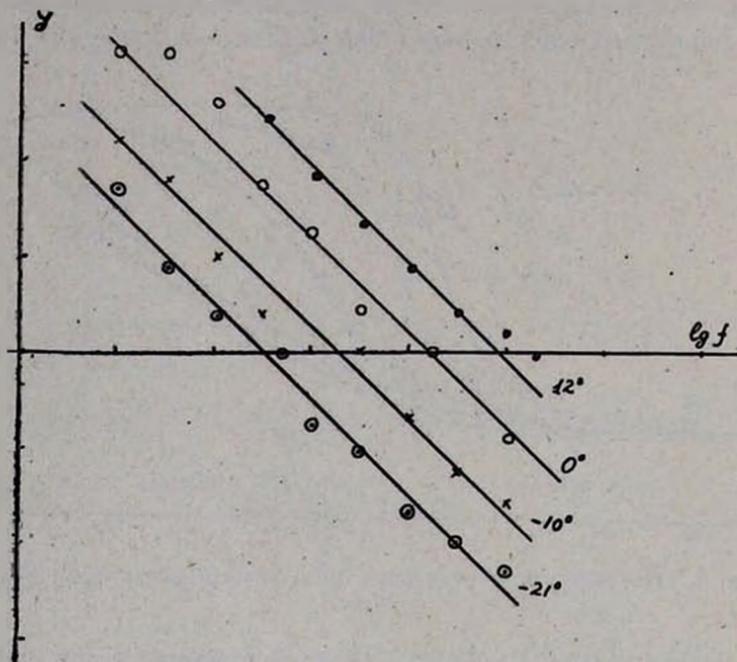


Рис. 5. Зависимость функции y от $\lg f$ при различных температурах образца.

хлоропрена при различных температурах. Как видно из этого рисунка, область $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ расширяется с увеличением температуры. Величина $\Delta\epsilon$ показывает область проявления высокоэластической релаксации. Кривые рисунка 6 показывают, что с понижением температуры $\Delta\epsilon$ уменьшается. Если бы общее число диполей, участвующих в релаксационной поляризации, сохранялось прежним, то $\Delta\epsilon$ не зависело бы от температуры. По данным рисунка 6 оказалось возможным вычисление эффективного дипольного момента по формуле Харриса—Олдера [9]. Данные для $\mu_{эфф.}$ полихлоропрена в зависимости от температуры приводятся на рисунке 7. Эффективный дипольный момент полихлоропрена уменьшается с понижением температуры; экстраполируя прямую до $\mu_{эфф.} = 0$, можно найти температуру, при которой полностью теряются эластические свойства исследуемого образца каучука. По рисунку 7 такая температура равна -72° . Она лежит ниже температуры стеклования полихлоропрена (-45°), полученной dilatометрическим методом. По-видимому, в области от -45 до -72° еще сохраняется в небольших долях способность сегмента к релаксационной поляризации. Она может проявиться только при частотах электрического поля, близких к нулю.

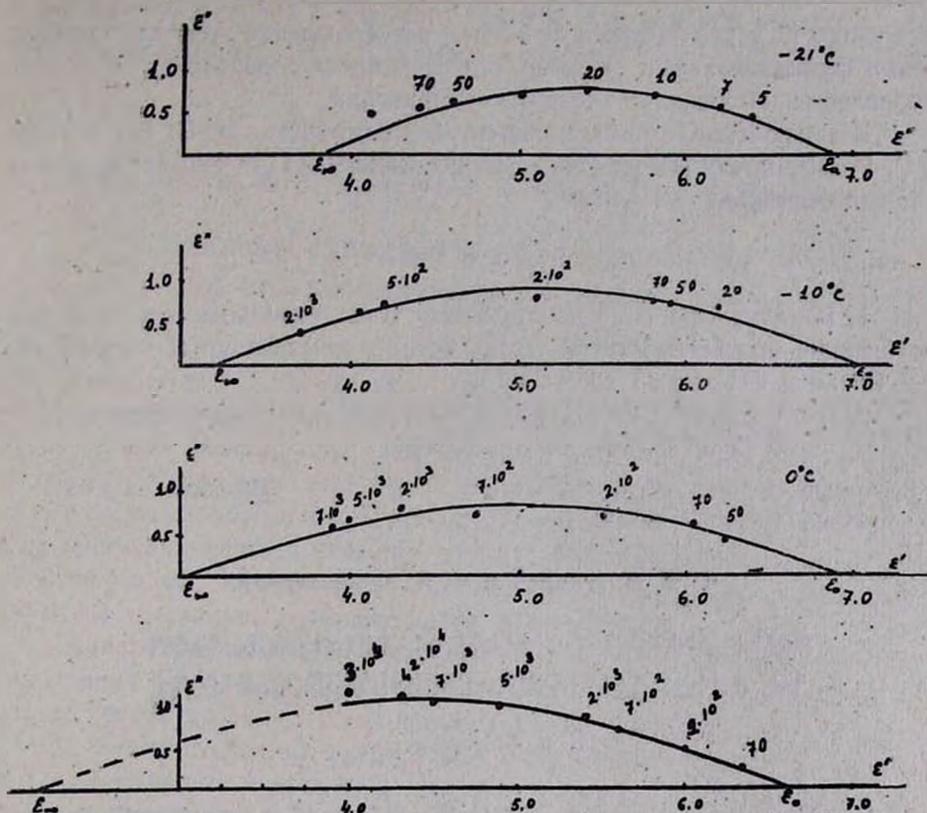


Рис. 6. Круговые диаграммы зависимости ϵ'' от ϵ' для полихлоропрена при различных температурах.

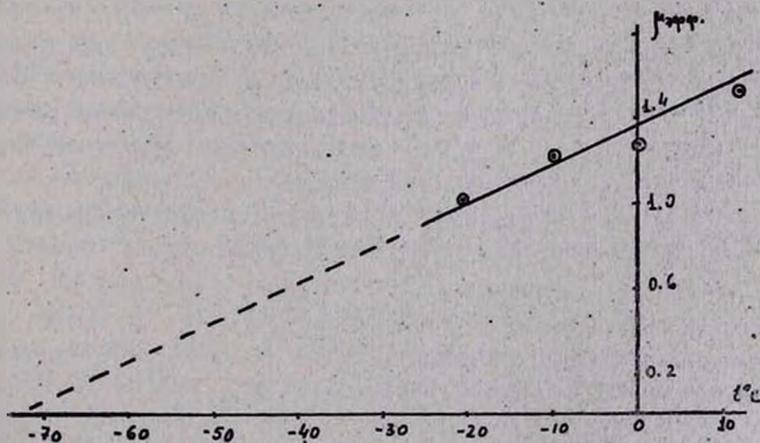


Рис. 7. Зависимость $\mu_{\text{эфф.}}$ от температуры для полихлоропрена.

Отсутствие дипольно-радикальных потерь и выключения диполей при высокоэластической поляризации полихлоропрена может быть объяснено, как и для случая галондных стиролов, наличием достаточно прочного межмолекулярного взаимодействия. Освободе-

ние диполей с увеличением температуры и создание условий релаксации функциональных групп в полихлоропрене совпадают с областью проявления высокоэластической поляризации.

В заключение авторы приносят благодарность И. С. Бошнякову и С. Г. Жамкочян (Ереванский филиал ВНИИСК) за синтез исследованных образцов.

В ы в о д ы

1. В полихлоропрене наблюдается только дипольно-эластическая релаксация исследованной области частот и температур ($f =$ от 10^3 до $1,2 \cdot 10^7$ гц и $t^\circ\text{C}$ —от 65 до $+20^\circ\text{C}$).

2. Охлаждение образца полихлоропрена сопровождается выключением части релаксирующих элементов.

Ереванский государственный университет
Кафедра строения вещества

Поступило 14 VI 1963

Վ. Պ. Պետրոսյան և Ա. Վ. Ջանբարյանց

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ԿՈՐՈՒՍՏՆԵՐԻ ԵՎ ԹԱՓԱՆՑԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Դիէլեկտրիկ կորուստները պոլիմերներում պայմանավորված են մակրոմոլեկուլների ֆունկցիոնալ խմբերի ուղղակի և անուղղակի բեռնազանգվածային շարժման շնորհիվ տիրույթի դեպքում ուղղակի և անուղղակի շարժման անցումով մի հավասարակշռության վիճակից մյուսին: Այն պայմանավորված է պոլիմերների բարձրաէլաստիկ վիճակով, որի պատճառով առաջացած դիէլեկտրիկական կորուստները կոչվում են դիպոլաէլաստիկ:

Այս աշխատանքում ցույց է տրված, որ պոլիքլորոպրենում դիպոլաէլաստիկական կորուստներ չեն դիտվում, բացի դրանից, շերմաստիճանի իջեցումը հանգեցնում է դիպոլների մի մասը:

Այսպիսով ամորֆ կաուչուկներում ցածր շերմաստիճանների տիրույթում վերանում են նրանց էլաստիկ հատկությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. К. З. Фаттахов, ЖТХ 22, 313 (1952).
2. Ishida Yoichi, Kolloid. Z. 168, 23 (1960).
3. Ishida Yoichi, Kolloid. Z. 171, 71 (1960).
4. Ishida Yoichi, Tamamoto Mitzuyoushi, Takayanaga Motowo, Kolloid. Z. 168, 124 (1960).
5. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, ЖТФ 22, 759 (1952).
6. R. M. Kell, Bennet Bailey, P. B. Stickney, J. Appl. Polymer Sci. 2, 8 (1959).
7. J. Kirkwood, Fuoss, J. Am. Chem. Soc. 63, 385 (1941); J. Chem. Phys. 9, 329 (1941).
8. D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19, 1484 (1951).
9. F. E. Harris, B. J. Alder, J. Chem. Phys. 21, 1031 (1953).

В. П. Петросян, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков и С. Г. Жамкочян

Влияние структуры полихлоропрена на его диэлектрические свойства

Известно, что каучуки, пребывая длительное время при комнатной температуре, затвердевают. Рентгеноструктурным анализом и исследованием иных свойств (удельного объема, фотоэластического эффекта) затвердевших каучуков показано, что в них возникают кристаллы. Процесс кристаллизации каучуков зависит от особенности структуры макромолекулярной цепи. Линейные полимерные цепи создают кристалличность в течение первых же часов приготовления образца, тогда как наличие разветвлений может привести к аморфной структуре, длительно сохраняющейся в веществе.

Температура плавления кристаллов зависит от температуры кристаллизации каучуков. Плавление происходит на 4—5° выше температуры кристаллизации. В это время в каучуке возникают новые кристаллы, соответствующие температуре, при которой произошло плавление предыдущих кристаллов. Поэтому в каучуках отсутствует равновесное состояние между аморфной и кристаллической фазами. Скорость кристаллизации каучуков зависит от температуры. Показано, что полихлоропреновый каучук кристаллизуется с максимальной скоростью при -5° [1].

Изменение температуры либо приводит к уменьшению подвижности макромолекул, что затрудняет процесс перестройки цепей, либо увеличивает подвижность макромолекул настолько, что в структуре ориентация не может сохраняться долго. Порядок расположения цепей нарушается, начинается плавление образовавшихся кристаллов.

Рентгенографическим методом [2] установлено, что максимальная кристаллизация полихлоропренового каучука проходит до 34%. В этой же работе исследовалось старение полихлоропрена при 65, 80, 90 и 100°C и показано, что старение заметно снижает кристаллизацию. От молекул полихлоропрена могут оторваться водород или хлор, а вместе с тем произойти сшивание полимерных цепей друг с другом либо образование двойных связей. Оба фактора усложняют структуру вещества.

Таким образом, процесс спонтанной кристаллизации каучуков носит весьма сложный характер, а исследование влияния структуры на диэлектрические свойства каучуков может не охватить всего круга вопросов, связанных с изменением структуры под действием различных факторов такой кристаллизации.

В работах [3, 4] изучалось влияние кристаллизации при растяжении различного рода полимеров, в том числе и полихлоропреновой резины, на диэлектрические свойства. В этих работах показано, что с увеличением степени растяжения резины возникшие области ориентации макромолекул приводят к образованию неоднородностей структуры, что, в свою очередь, вызывает изменение спектра распределения времен релаксации диполей. Фактор потерь (ϵ'') при этом почти не изменялся с растяжением образца, а диэлектрическая проницаемость несколько убывала.

Однако для разработки рекомендаций при изготовлении каучуков для электроизоляционных целей было бы необходимым изучить влияние структуры для нерастянутых каучуков. С другой стороны, образцы должны были быть лишены возможности спонтанной кристаллизации. Для этого были приготовлены два образца. Один из них сохранял в себе аморфную структуру достаточно долго (четыре месяца после приготовления), другой сразу же получался в кристаллическом состоянии.

Технология приготовления образцов

Для получения аморфного полимера полихлоропрен был приготовлен при температуре полимеризации 40° и регуляторе меркаптан (додецил) в количестве 0,7%.

Структурные особенности полученного каучука проверены рентгенографически. На рисунке 1 приводится рентгенограмма* полихлоропрена после четырехмесячного пребывания при комнатной температуре.

Как видно из рисунка 1, образец дает рассеяние рентгеновских лучей подобно всякому аморфному веществу. На снимке получается сплошное аморфное гало.

Другой образец получен при температуре полимеризации 10° и 0,35% содержания меркаптана (см. рис. 2). В отличие от предыдущего случая на рисунке 2 видны два кольца. Предварительные опыты с полихлоропреном при низкой температуре и с растянутыми каучуками показали, что второе кольцо может служить признаком наличия в каучуке кристаллов, причем степень кристалличности каучука зависит от толщины пленки.

Так или иначе, оба снимка показывают существенные различия в структурах каучуков. Такое различие, вероятно, обусловлено наличием кристаллических областей во втором каучуке.

Каучуки растворялись в бензоле, затем раствор заливался на поверхность ртути и помещался в слабом вакууме. Из полученной пленки вырезался образец, на который приклеиванием станиолевой бумаги вазелиновым маслом наносились электроды. Образец помещался в ячейку для измерения ϵ и $\text{tg } \delta$; измерения производились

* Снимки образцов сделаны на Кафедре строения вещества ЕГУ под руководством доц. П. А. Безирганяна, которому авторы выражают свою благодарность.

сразу же после приготовления образцов. Часть этого же образца подвергалась исследованию с помощью рентгеновских лучей.

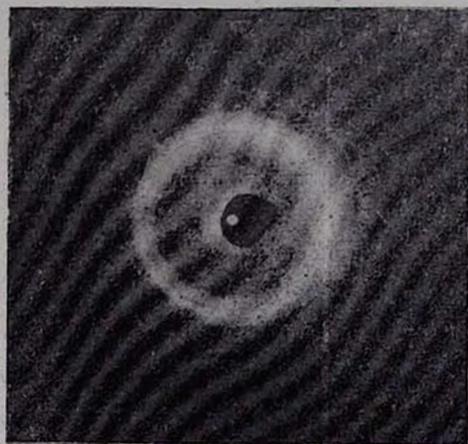
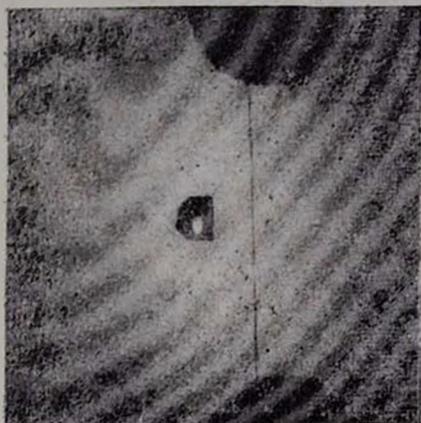


Рис. 1. Рентгеновский снимок аморфного полихлоропрена. Рис. 2. Рентгеновский снимок кристаллического полихлоропрена.

Техника измерения подобна известной методике исследования угла диэлектрических потерь и поляризации для диэлектриков. Использовались обычный мост переменного тока и куметр типа „Tesla“.

Ячейка с образцом помещалась в термостатирующее устройство. Охлаждение образца производилось за 10—15 минут до -65° . Это позволяло сохранить в образце структуру, присущую ему при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Одним из важнейших параметров, характеризующим изоляционные свойства материалов, является диэлектрическая проницаемость (ϵ). Величина ее определяется поляризацией вещества. Все каучукоподобные тела при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии, означаящем способность статических сегментов макромолекул к поляризации.

На рисунке 3 приводятся кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости аморфного (кривая 1) и частично закристаллизованного (кривая 2) образцов полихлоропрена при частоте 2—10⁵ гц. Как видно из этого рисунка, обе кривые имеют возрастающие и спадающие ветви. Возрастание диэлектрической проницаемости с температурой объясняется способностью диполей успевать следовать за изменениями направления электрического поля (уменьшением времени релаксации диполей). После определенного температурного интервала диэлектрическая проницаемость начинает уменьшаться. Это соответствует тому состоянию вещества, когда тепловая энергия настолько уменьшает время релаксации (τ) диполей, что $1/\tau \gg f$, где

f — частота внешнего поля. В этом случае тепловое движение диполей приводит лишь к дезориентации поляризации. При этом каучуки находятся в жидкообразном состоянии.

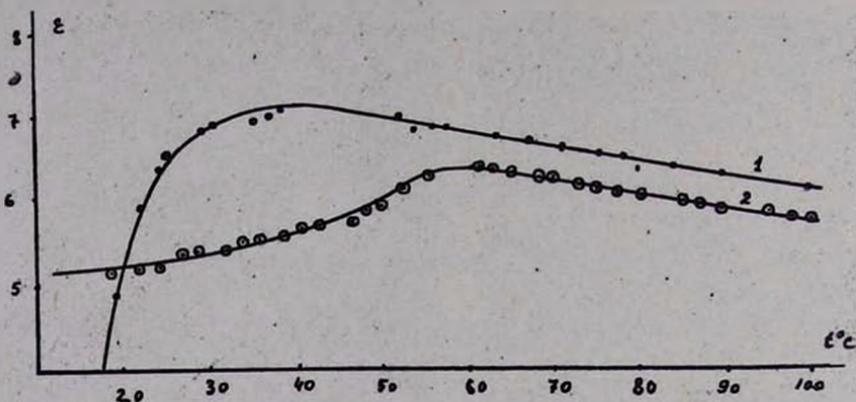


Рис. 3. Кривые зависимости ϵ аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) каучуков от температуры.

Сравнение кривых говорит о ряде существенных различий обоих видов каучуков. Прежде всего необходимо отметить, что переход от высокоэластического состояния к жидкообразному для закристаллизованного образца происходит при более высокой температуре.

Если для аморфного полимера этот переход начинается с $35-40^{\circ}\text{C}$, то для закристаллизованного каучука он происходит с $60-65^{\circ}\text{C}$.

Второй особенностью кривых является то, что в образце 2 диэлектрическая проницаемость меньше по абсолютной величине диэлектрической проницаемости аморфного каучука. Оба эти фактора могут быть поняты, если допустить наличие более прочных межмолекулярных сил взаимодействия во втором образце.

Для проверки этого утверждения были исследованы зависимости угла диэлектрических потерь от температуры при различных частотах для обоих видов каучуков. В высокоэластическом состоянии поляризация полимеров приводит к релаксационным максимумам. Можно полагать из рисунка 2, что во втором образце возникла лишь частичная кристаллизация, т. е. в нем так же, как и в первом образце, могут проявиться высокоэластичные диэлектрические потери. Такие потери, носящие релаксационный характер, обнаружены для обоих видов каучуков. По максимумам кривых оказалось возможным построение зависимостей $\lg f_{\text{max}} = \varphi(1/T^{\circ}\text{K})$. Кривые этой зависимости представлены на рисунке 4. Энергии активации, подсчитанные по этим кривым, определяемые, в конечном счете, межмолекулярным взаимодействием, оказались равными: $u_1 = 31,5$ ккал/моль и $u_2 = 57,3$ ккал/моль. Как видно по этим данным, в кристаллическом полихлоропрене диполи прочнее связаны, чем в аморфном. По-видимому, этот факт обусловлен технологическим режимом синтеза полимеров. Полимеризация

при низкой температуре привела к созданию менее разветвленных полимеров.

На рисунке 3 обращает на себя внимание еще одно обстоятельство. Диэлектрическая проницаемость кристаллического образца достигает максимального значения более плавно, без скачкообразного возрастания. Это наводит на мысль, что с изменением температуры

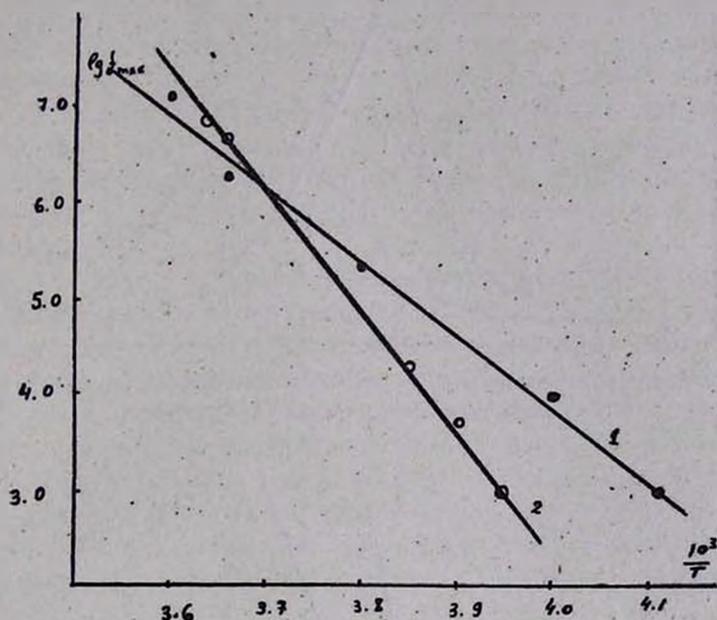


Рис 4. Зависимость $\lg f_{\max}$ от $1/T^{\circ}\text{K}$ для аморфного (кривая 1) и кристаллизованного (кривая 2) каучуков.

общее число релаксирующих диполей весьма слабо меняется. Иначе говоря, спектр времени релаксации диполей второго образца представляет собой более пологую кривую, чем у первого образца. Для сравнения на рисунке 5 представлены кривые $\text{tg } \delta = \varphi(t^{\circ}\text{C})$ для обоих указанных каучуков при частоте 10^3 гц. Из этого рисунка видно, что $\text{tg } \delta$ кристаллического каучука имеет более пологий максимум, чем для аморфного соединения.

Эти результаты показывают наличие областей неоднородности структуры кристаллизованного полихлоропренового каучука. Неоднородности возникают за счет частичной кристаллизации, тогда как аморфное вещество более однородно по структуре и в нем диполи имеют близкие друг к другу значения времен релаксации.

По рисунку 5 также можно сказать, что с кристаллизацией в каучуке угол диэлектрических потерь значительно уменьшился, возможно, за счет изменения спектра распределения диполей по времени релаксации и частичного выключения диполей из процесса поляризации за счет жесткости межмолекулярного взаимодействия во втором веществе.

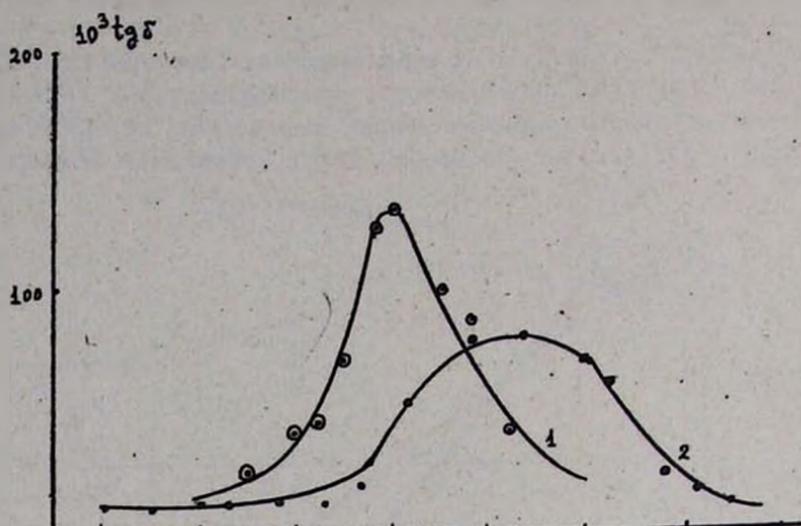


Рис. 5. Кривые зависимости $\text{tg } \delta$ от $^{\circ}\text{C}$ для аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) каучуков.

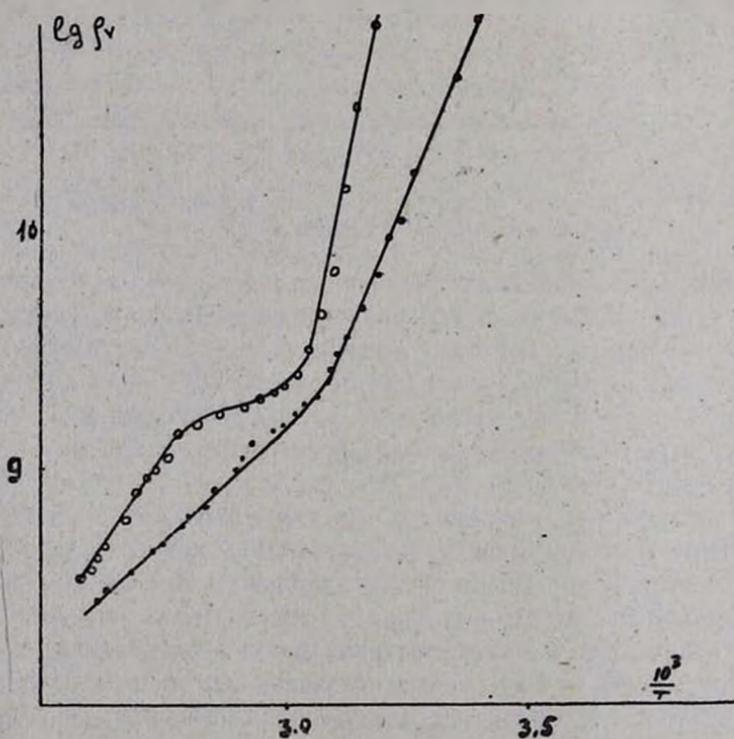


Рис. 6. Кривые зависимости $\lg \rho_v$ от $1/T^{\circ}\text{K}$ для аморфного (кривая 1) и закристаллизованного (кривая 2) образцов каучуков.

Последнее обстоятельство может отразиться и на величине удельного объемного сопротивления. В самом деле, дипольным взаимодействием обусловлено наличие потенциального барьера носителей тока в каучуках.

На рисунке 6 приводятся кривые зависимости удельного сопротивления обоих образцов от температуры. По этому рисунку видно, что в определенном температурном интервале $\lg \rho_v$ линейно зависит от $1/T^\circ\text{K}$. Подсчет энергий активации обоих каучуков для этой области температур равен $u_1 = 23,1$ ккал/моль и $u_2 = 44,4$ ккал/моль. Переход к жидкообразному состоянию у аморфного каучука происходит плавно, тогда как у кристаллического — с некоторыми более резкими изменениями кривой. После перехода энергия активации носителей тока у первого образца — 9,2 ккал/моль, а у второго — 13,9 ккал/моль.

Так или иначе, носители тока в кристаллическом полихлоропрене более прочно связаны с окружающей средой.

Мало того, по абсолютной величине ρ_v второго образца на два порядка выше ρ_v первого образца при комнатной температуре. Это является ценным обстоятельством для разработки технологического режима получения электроизоляционного материала из полихлоропрена.

Из всего сказанного можно сделать заключение, что кристаллизация полихлоропренового каучука благоприятно влияет на его электрические свойства: уменьшает диэлектрические потери и проницаемость, приводит к резкому возрастанию удельного объемного сопротивления.

В ы в о д ы

1. Исследована температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости, угла диэлектрических потерь, удельного объемного сопротивления аморфного и частично закристаллизованного образцов полихлоропренового каучуков.

2. Показано, что кристаллизация значительно повышает диэлектрические свойства полихлоропрена.

Ереванский государственный университет
Ереванский филиал ВНИИСК

Поступило 14 V 1963.

Վ. Պ. Պետրոսյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Ի. Ս. Բոսեյանով և
Ս. Գ. Ժամկոսյան

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԿՈՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆՐԱ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ 10°C -ում և մերկապտանի 35% պարունակության դեպքում քլորոպրենի պոլիմերացմամբ ստացվում է մասնակի բյուրեղացած կառուցվածքով պոլիքլորոպրեն:

Նմուշում բյուրեղացումն սկսվում է իսկույն, երբ լուծույթից ստացվում է թաղանթը: 40° -ում և $0,70\%$ մերկապտանի ներկայությամբ պոլիմերացվելիս ստացվող պոլիբլորոպրենի նմուշը ամորֆ կառուցվածք ունի, որի մասին վկայում են ունտգենագրամաները:

Աշխատանքում ցույց է տրված նաև, որ բյուրեղացած նմուշներն ավելի լավ դիֆրակտրիկական ցուցանիշներ ունեն: Ուստի ենթադրվում է, որ կառուցվածքներից մեկուսիչ նյութեր ստանալու համար անհրաժեշտ է կատարել արհեստի պոլիմերների սինթեզ, որոնք մոտ են բյուրեղացման վիճակին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Kell, Bennett Bailey, P. B. Stickney, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 8 (1959).
2. J. Kossler, J. Swobb, J. Polymer Sci. **54**, 17 (1961).
3. Г. П. Михайлов, ЖТФ **21**, 1395 (1951).
4. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, ЖТФ **22**, 759 (1952).

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабалян, В. Д. Галстян, С. В. Геворкян и Д. Г. Аслanian

К взаимодействию водных растворов карбонатов калия и лития с метасиликатом кальция

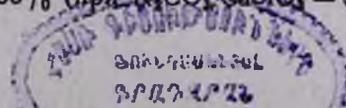
Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия метасиликата кальция с поташом, а также с карбонатом лития. Взаимодействие метасиликата кальция с карбонатом натрия изучено ранее [1]. Цель настоящего исследования—получение метасиликата калия взаимодействием поташа и CaSiO_3 . Методика работы та же, что и ранее [1]. В качестве исходных продуктов взяты метасиликат кальция, полученный из растворов силиката натрия и хлористого кальция, а также поташ и углекислый литий марки „чда“.

Нами изучено влияние продолжительности опыта при отношении $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3 = 1:1$ и при 50°C от 0,5 до 72 часов и установлено (табл. 1), что переход кремнезема в раствор повышается от 31,95 до $\sim 40\%$, причем реакция протекает в основном в первые два часа, так что это время можно считать оптимальным.

Таблица 1

Время в часах	Исходное кол-во SiO_2 в г	Определено SiO_2 в г			% перехода SiO_2 в раствор
		в растворе	в осадке	всего	
0,5	1,63	0,52	1,14	1,66	31,95
2,0	1,63	0,58	1,04	1,62	35,36
4,0	1,63	0,68	0,78	1,46	38,84
6,0	1,63	0,64	1,03	1,67	39,70
12,0	1,63	0,67	0,95	1,62	40,19
24	1,63	0,66	0,9	1,56	40,22
48	1,63	0,59	1,03	1,62	39,29
72	1,63	0,65	0,99	1,64	39,55

Влияние концентрации раствора поташа. Из экспериментальных данных (рис. 1, табл. 2) следует, что с повышением концентрации раствора поташа или, что то же самое, с увеличением отношения $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3$ от 0,5 до 8,5 переход кремнезема в раствор при 50° увеличивается от 25,89 до 61,89%. При изменении отношения $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3$ до 2,5 количество SiO_2 в растворе резко возрастает, затем несколько уменьшается, и кривая становится почти параллельной оси абсцисс. Следует отметить, что при более высоких температурах переход кремнезема в раствор достигает почти 90—100%. Так, из рисунка 1 видно, что при $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3 = 1,0; 6,5; 8,5$ переход SiO_2 в раствор при 80° составляет 32,5; 98,5%, а при 100° соответственно 98,5 (для $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3 = 6,5$) и 100% (при $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaSiO}_3 = 8,5$).



Влияние температуры изучено при исходном отношении $K_2CO_3/CaSiO_3 = 1$, а также в зависимости от изменения концентрации раствора

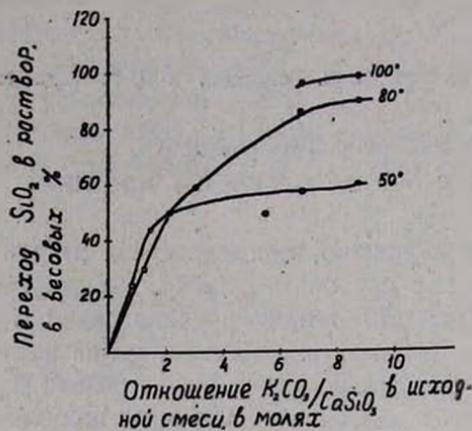


Рис. 1.

поташа (или от $K_2CO_3/CaSiO_3$). Из рисунка 2 и таблицы 3 видно, что повышение температуры от 20 до 80° сказывается на ходе реакции между метасиликатом кальция и поташом незначительно, т. е. переход кремнезема в раствор увеличивается от 28,10 до 39,48%, что составляет около 10%.

Множественная обработка метасиликата кальция свежими растворами поташа. Чтобы нацело перевести кремнезем в раствор, произведена

множественная обработка метасиликата кальция отдельными порциями свежего раствора углекислого калия в одном случае при 50° ($K_2CO_3/CaSiO_3 = 1$), а в другом случае при 80° ($K_2CO_3/CaSiO_3 = 6,5$).

Таблица 2

Взято углекислого калия в г в 20 мл воды	Отношение $K_2CO_3/CaSiO_3$ в молях	Взято SiO_2 в г	Получено SiO_2 по анализу в г			Переход в раствор в %
			в растворе	в осадке	всего	
1,77	0,5	1,63	0,42	1,22	1,64	25,84
3,54	1,0	1,63	0,58	1,04	1,62	35,36
5,31	1,5	1,63	0,75	0,83	1,58	45,67
7,08	2,0	1,63	0,83	0,76	1,59	51,08
8,62	2,5	1,63	0,99	0,61	1,6	60,42
10,00	3,0	1,63	0,70	0,89	1,59	42,67
14,32	4,0	1,63	0,85	0,77	1,62	51,90
23,20	6,5	1,63	0,98	0,66	1,64	60,09
30,28	8,5	1,63	1,01	0,63	1,64	61,89

Осадок, полученный после первой обработки, просушивался в сушильном шкафу при 100—110° до постоянного веса, к нему добавлялся вторично раствор поташа и выдерживался при перемешивании в термостате при заданной температуре 2 часа, и таким способом производилась трехкратная обработка одного и того же осадка раствором поташа. В таблице 4 приведены данные для такой обработки при 50° и $K_2CO_3/CaSiO_3 = 1,0$. Из таблицы видно, что повышение отношения исходных компонентов и температуры влияет положительно на переход кремнезема в раствор в виде K_2SiO_3 . При 80° и отношении $K_2CO_3/CaSiO_3 = 6,5$ весь кремнезем из осадка можно перевести в раствор.

Проводилось также изучение взаимодействия метасиликата кальция с карбонатом лития в зависимости от отношения исходных компонентов при выдержке 2 часа и 50°.

Из таблицы 5 и рисунка 3 видно, что при увеличении отношения исходных компонентов с 0,5 до 1,0 переход кремнезема возрастает, достигая максимальной величины 28%, а при последующем изменении отношения карбоната лития к метасиликату кальция до 4,0 переход кремнезема в раствор остается без изменения.

Обсуждение результатов

В результате взаимодействия метасиликата кальция с карбонатами щелочных металлов образуются метасиликаты натрия, калия (либо лития) и карбонат кальция.

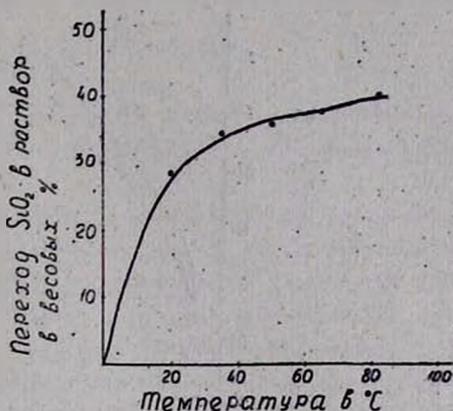


Рис. 2.

Таблица 3

Т. в °C	Взято исходного SiO ₂ в г	Получено по анализу в г SiO ₂		% перехода SiO ₂ в раствор
		в растворе	в осадке	
20	1,63	0,46	1,20	28,10
35	1,63	0,57	1,02	31,46
50	1,63	0,58	1,04	35,36
65	1,63	0,61	0,82	37,54
80	1,63	0,65	0,99	39,48

Таблица 4

№№ образки	Время в часах	Исходное кол-во SiO ₂ в г	Количество SiO ₂ в г			% перехода SiO ₂ в раствор
			в растворе	в осадке	сумма	
1	2,0	1,63	0,44	—	—	26,90
2	2,0	1,63	0,44	—	—	27,43
3	2,0	1,63	0,39	1,22	1,61	24,19

Оптимальным временем реакции можно принять 2 часа. При увеличении концентрации раствора поташа или карбоната лития реакция сдвигается вправо; в случае поташа максимальный переход кремнезема в раствор наблюдается при отношении $K_2CO_3/CaSiO_3 = 6,5$ и составляет при 50° 78,22%, а для карбоната лития при $Li_2CO_3/CaSiO_3 = 1,0$ — 28%. Реакция сдвигается в сторону увеличения перехода кремнезема в раствор с повышением температуры. При 20° переход крем-

незема в раствор составляет 28,1%, а при 80°—39,8% для $K_2CO_3/CaSiO_3 = 1$. При увеличении соотношения исходных компонентов с одновременным повышением температуры можно перевести в раствор весь кремнезем из осадка.

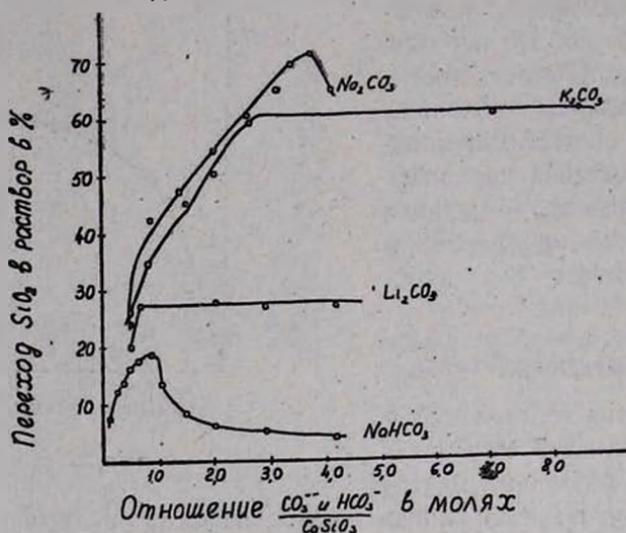


Рис. 3.

Переход кремнезема в раствор при трехкратной обработке одного и того же осадка углекислым калием, когда молекулярное отношение $K_2CO_3/CaSiO_3 = 1,0$, при 50° составляет всего 28,22%, тогда как при 80° доходит до 100%. Из сравнения результатов, полученных ранее [1] и в настоящем (рис. 3) при взаимодействии растворов карбонатов натрия, калия и лития, видно, что все они ведут себя аналогично: т. е. в результате реакции получают воднорастворимые

Таблица 5

№ опыта	Отношение $Li_2CO_3/CaSiO_3$ в молях	% перехода SiO_2 в раствор
1	0,5	20,2
2	1,0	27,9
3	2,0	28,4
4	3,0	27,7
5	4,0	27,6

силикаты и осадок карбоната кальция. Переход кремнезема в раствор уменьшается при одной и той же температуре и выдержке от соды к карбонату лития: так, для отношения $CO_3^{2-}/CaSiO_3 = 1,0$ при 50° для поташа он равен 35,36%, для соды 42,4%, а для Li_2CO_3 составляет всего лишь 27,9%.

В ы в о д

Изучено взаимодействие метасиликата кальция с поташом и карбонатом лития и при этом установлены оптимальные условия получения метасиликатов калия и лития.

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Վ. Գ. Գալստյան,
Ս. Վ. Գևորգյան և Գ. Գ. Ասլանյան

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՔԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՇԵՏ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԵՎ ԼԻԹԻՈՒՄԻ
ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՅՆԵՐԻ ՓՈՒԱՂԴԵՑՈՒՅՑԱՆ ՇՈՒՐՋԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է կալցիումի մեթասիլիկատի հետ կալիումի և լիթիումի կարբոնատների փոխազդեցությունն ուսումնասիրությանը:

Տվյալ ուսումնասիրության նպատակն է եղել նեֆելինային սիենիտների կոմպլեքսային մշակման ժամանակ ստացված կալցիումի մեթասիլիկատի մի մասը վերածել K_2SiO_3 -ի: Այդ նպատակով ուսումնասիրված է պոտաշի կոնցենտրացիայի, ջերմաստիճանի և ժամանակի ազդեցությունը պրոցեսի վրա:

Ապացուցված է, որ ուսումնասիրված օպտիմալ տեղումները կարելի է ընդունել 2 ժամ, որի ընթացքում ա) կալիումի կարբոնատի ավելացումը դրական ազդեցություն է դրոծում ուսումնասիրված ընթացքի վրա: SiO_2 -ը (K_2SiO_3 ձևով) ավելանում է առավելագույն քանակով այն դեպքում, երբ լուծույթում $K_2CO_3/CaSiO_3$ մոլ. հարաբերությունը $\geq 6,5$:

բ) Թարմ պատրաստված կալիումի կարբոնատով $50^\circ C$ -ում կալցիումի մեթասիլիկատի եռալի մշակման ժամանակ SiO_2 -ի անցումը լուծույթում կազմում է $78,50\%$, իսկ 80° -ում կատարվում է համարյա քանակապես:

Ապացուցված է, որ կալցիումի մեթասիլիկատի հետ նատրիումի, կալիումի և լիթիումի կարբոնատների փոխազդեցությունը ջրային միջավայրում առաջացնում է համապատասխան լուծելի սիլիկատներ և կալցիումի կարբոնատ: SiO_2 -ի անցումը լուծույթ ամենից լավ տեղի է ունենում նատրիումի դեպքում, կալիումի դեպքում այն նվազում է, իսկ լիթիումի դեպքում էլ ավելի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, Изв. АН АрмССР; ХН 13, 235 (1960).

М. В. Дарбинян и Д. С. Гайбакиян

Ионообменное отделение селена от теллура на катионите КУ-2

Сообщение II. Отделение селена от теллура в среде некоторых
 кислот-комплексообразователей

Ранее нами исследовалась сорбция селена и теллура из соляно-кислых и щелочных растворов на катионитах и анионитах отечественной марки, на основе чего была дана схема состояния ионов TeO_3^{-2} и SeO_3^{-2} в зависимости от концентрации водородных и гидроксильных ионов, а также отмечалось несколько вариантов их разделения [1].

Известно, что комплексные соединения металлов с оксикислотами (винной и лимонной), а также щавелевой кислотой представляют значительный интерес для различных областей химии. Эти кислоты способны образовывать комплексные соединения со многими элементами периодической системы [2]. Однако литературные данные по образованию комплексных соединений вышеуказанных кислот с четырехвалентными селеном и теллуrom почти отсутствуют. Известна лишь японская работа [3] о комплексообразовании щавелевой кислоты с этими элементами.

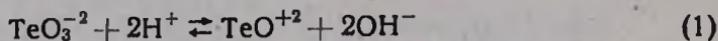
Цель настоящей работы — исследование сорбции селена и теллура в среде некоторых кислот-комплексообразователей (винной, щавелевой, лимонной, уксусной и фосфорной) и изыскание новых вариантов их разделения методом ионообменной хроматографии. Исследование проводилось на катионите КУ-2 в водородной форме статическим методом [4]. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 в водородной
 форме в среде некоторых кислот-комплексообразователей
 в статических условиях

Концентрация раствора в г. экв/л	Сорбция в %	
	селена	теллура
щавелевая кислота 0,5	15,0	52,0
винная . 0,5	14,1	39,1
лимонная . 0,5	11,6	40,1
уксусная . 0,5	14,2	76,3
фосфорная . 0,5	10,1	51,4
фосфорная . 2,0	8,3	39,4
фосфорная . 6,0	8,5	28,5

Из таблицы видно, что селен, как и следовало ожидать, сорбируется во всех указанных средах на катионите КУ-2 плохо. Теллур в средах щавелевой, винной, лимонной и уксусной кислот 0,5 н. концентрации сорбируется хорошо, находясь в форме ионов теллурида (TeO^{+2}), согласно равновесию:



В растворах фосфорной кислоты (0,5 н.) теллур поглощается также сравнительно хорошо ($\approx 51,4\%$); при увеличении концентрации кислоты сорбция уменьшается. При 6 н. концентрации она достигает 28,5%.

Для исследования количественного разделения селена и теллура изучалась их сорбция в динамических условиях в зависимости от концентрации раствора кислоты-комплексобразователя, скорости вытекания раствора и других факторов (табл. 2, 3).

Таблица 2

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 в водородной форме в среде кислот различной концентрации в динамических условиях (взято селена и теллура по 1000 мкг)

Концентрация кислот в г. экв/л	Сорбция в среде кислот в %							
	щавелевая		винная		лимонная		фосфорная	
	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур
0,01	0,0	100	0,0	100	0,0	—	0,0	100
0,05	0,0	100	0,0	100	0,0	98,0	0,0	100
0,10	0,0	100	0,0	100	0,0	96,0	0,0	100
0,30	0,0	95,8	0,0	96,5	0,0	78,2	0,0	100
0,50	0,0	88,8	0,0	72,5	0,0	67,0	0,0	100
1,00	0,0	64,4	0,0	53,0	0,0	45,0	0,0	100
2,00	—	—	—	—	—	—	—	100
6,00	—	—	—	—	—	—	—	79,0

25 мл раствора кислоты, содержащего 1000 мкг селена или теллура, пропускались через катионит в водородной форме, колонка промывалась 2—3 раза раствором той же кислоты порциями по 10 мл, и в собранных фильтратах определялось количество прошедшего через колонку селена или теллура.

Как видно из данных таблицы 2, селен полностью проходит в фильтрат, теллур же до 0,1 н. концентрации щавелевой и винной кислот поглощается количественно на смоле. В лимоннокислой среде, даже в очень разбавленном растворе (0,01 н.), часть его вымывается.

В фосфорнокислой среде до 2 н. концентрации теллур количественно поглощается, а при 6 н. концентрации появляется конкурирующее действие водородных ионов. Уменьшение сорбции при увеличении концентрации щавелевой, винной и лимонной кислот выше 0,1 н. нельзя объяснить влиянием концентрации водородных ионов. С большей вероятностью это можно объяснить процессом комплексобразо-

вания с анионами этих кислот, что четко выражается при 1 н. их концентрации.

В процессе комплексообразования TeO^{-2} , вероятно, вступает в реакцию с анионами вышеуказанных кислот, образуя отрицательно заряженные комплексные ионы. Кроме того, наблюдается, что способность этих кислот к комплексообразованию с TeO^{+2} уменьшается в следующем ряду кислот: лимонная > винная > щавелевая.

Таким образом, отделение 1000 $\mu\text{кг}$ теллура от такого же количества селена возможно в разбавленных растворах щавелевой, винной и фосфорной кислот, если скорость протекания растворов не превышает 2 мл/мин , а длина колонки $\approx 10 \text{ см}$.

В таблице 3 приведены результаты исследования сорбции селена и теллура в зависимости от скорости протекания раствора.

Таблица 3

Зависимость вымывания селена и теллура от скорости протекания раствора в динамических условиях

Скорость протекания раствора в мл/мин	Вымывание кислотами в %							
	щавелевая, 0,1 н.		винная, 0,1 н.		лимонная, 0,1 н.		фосфорная, 0,5 н.	
	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур
2	0,0	100	0,0	100	0,0	96	0,0	100
4	0,0	100	0,0	100	0,0	94,2	0,0	100
5	0,0	100	0,0	99,5	0,0	93,0	0,0	100
10	0,0	100	0,0	97,6	0,0	87,0	0,0	100
15	0,0	95	0,0	94,8	0,0	64,0	0,0	92,2
20	0,0	82	0,0	79,6	0,0	52,0	0,0	75

Таблица 4

Результаты анализа искусственной смеси селена и теллура (катионит КУ-2 в водородной форме, колонка $l=10 \text{ см}$, скорость 10 мл/мин .)

Объем пропущенных через катионит растворов в мл	Вымывание кислотами в %			
	щавелевая, 0,1 н.		фосфорная, 0,5 н.	
	селен	теллур	селен	теллур
смесь 25 мл раствора селена и теллура	70	0,0	68,2	0,0
I промывная жидкость 25 мл	26,4	0,0	27,6	0,0
II	3,6	0,0	5,2	0,0
III	0,0	0,0	0,0	0,0
IV	0,0	0,0	0,0	0,0
V	0,0	0,0	0,0	0,0
Вымыто всего в %	100,0	0,0	100,0	0,0

В среде щавелевой и фосфорной кислот возможна скорость в 10 мл/мин , а в случае лимонной кислоты для разделения селена и теллура со скоростью 2 мл/мин требуется удлинить колонку до 20 см .

В дальнейшем 25 мл раствора искусственной смеси по 1000 $\mu\text{кг}$ селена и теллура пропускались через катионит КУ-2 с определенной скоростью, смола несколько раз промывалась раствором этих кислот. В собранных отдельных фракциях определялись селен и теллур (табл. 4).

Пропуская смесь селена и теллура в среде 0,1 н. щавелевой или 0,5 н. фосфорной кислот со скоростью 10 мл/мин и промывая колонку 2—3 раза растворами этих кислот (по 25 мл), можно отделить селен от теллура.

В ы в о д ы

1. Статическим и динамическим методами исследована сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 из растворов разных концентраций кислот-комплексообразователей: лимонной, винной, щавелевой, уксусной и фосфорной. Разработаны ионообменные методы отделения 1 мг селена от 1 мг теллура с применением катионита КУ-2 в среде 0,5 н. фосфорной и 0,1 н. щавелевой кислот при оптимальной скорости пропускания растворов 10 мл/мин.

2. Наблюдается процесс комплексообразования ионов теллурила с анионами щавелевой, винной и лимонной кислот (особенно при их 1 н. концентрации). По-видимому, способность к комплексообразованию теллурил-ионов уменьшается в ряду кислот: лимонная > винная > щавелевая.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 27 IV 1963

Մ. Վ. Դարբինյան և Դ. Ս. Գայբակյան

ՍԵԼԵՆԸ ՏԵԼՈՒՐԻՑ ԲԸՃԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵՓՈՂ

Հաղորդում II: Սելենի բաժանումը տելուրից մի քանի կոմպլեքսագոյացուցիչ քրուների միջավայրում

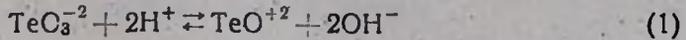
Ս. մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ մի շարք մետաղների կոմպլեքսները օրդանական թթուների՝ գինեթթվի, կիտրոնաթթվի, թրթնջկաթվի, քացախաթթվի հետ մեծ նշանակություն ունեն անալիտիկ քիմիայում: Մակալն սելենի և տելուրի հետ նշված թթուներից թրթնջկաթվի կոմպլեքսագոյացող հատկության մասին գրականությունից մեկ հայտնի է միայն ճապոնական մի աշխատանք:

Մեր նախորդ աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է սելենի և տելուրի սորբցիան աղաթթվական և ալկալիական լուծույթներից հայրենական մի քանի խեժերի վրա (կատիոնիտներ КУ-1, КУ-2 և անիոնիտներ АН-1, ЭДЭ-10п, АВ-18): Այս ուսումնասիրությունների հիման վրա առաջարկված են իոնափոխանակային մեթոդով սելենը տելուրից բաժանելու մի քանի վարիանտներ: Ներկա աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել սելենի (IV) և տելուրի (IV) սորբցիան մի քանի կոմպլեքսագոյացուցիչ թթուների միջավայրում (գինեթթու, կիտրոնաթթու, թրթնջկաթու, քացախաթթու և ֆոսֆորական թթու) КУ-2 կատիոնիտի վրա:

Սորբցիայի ուսումնասիրությունները ստատիկ և դինամիկ պայմաններում (աղյուսակներ 1—3) մեզ բերեցին հետևյալ եզրակացություններին.

1. Դիհնեթթվի, կիտրոնաթթվի, թրթնջկաթթվի, քացախաթթվի և ֆոսֆորական թթվի բոլոր կոնցենտրացիաներում SeO_3^{-2} -ը KY-2 կատիոնիտի վրա չի կլանվում, որովհետև այդ պայմաններում նա գտնվում է անիոնի ձևով: Տելուրը նշված թթուների ոչ բարձր կոնցենտրացիաներում քանակապես կլանվում է KY-2 -ի կողմից: Տելուրի ալդեհիտի վարքը բացատրվում է տելուրի (TeO^{+2}) իոնների առաջացմամբ ու հետևյալ հավասարակշռության տեղաշարժման շնորհիվ՝



Հասկանալի է, որ (1) հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի TeO^{+2} իոնների առաջացման կողմը միայն թթվային միջավայրում:

2. Դիհնեթթվի և կիտրոնաթթվի միջավայրում, նույնիսկ նրանց 0,1 ն. կոնցենտրացիայում նկատվում է TeO^{+2} -ի սորբցիայի աստիճանական նվազում, որը խիստ կերպով արտահայտվում է 1 ն. կոնցենտրացիայում: TeO^{+2} -ի սորբցիայի նվազումը կատիոնիտի վրա չի կարելի բացատրել ջրածին իոնների մրցակցությամբ, քանի որ ֆոսֆորական թթվի նույնիսկ 1 և 2 ն. կոնցենտրացիաներում կլանումը դեռևս ցայտուն կերպով արտահայտությամբ է: Մնում է ենթադրել, որ TeO^{+2} -ը կիտրոնաթթվի, գինեթթվի, ինչպես նաև թրթնջկաթթվի կողմից կապվում է բացասական կոմպլեքսային իոնի ձևով, ընդ որում այդ թթուների կոմպլեքսադոլացնող հատկությունը նվազում է հետևյալ շարքով՝ կիտրոնաթթու > գինեթթու > թրթնջկաթթու:

3. Առաջարկված է սելենը տելուրից բաժանելու մեթոդ 0,1 թրթնջկաթթվի և 0,5 ֆոսֆորական թթվի միջավայրերում, հետևյալ օպտիմալ պայմաններում՝ աշտարակի երկարությունը 10 սմ, KY-2 կատիոնիտը ջրածնական ձևով, իսկ լուծույթի հոսման արագությունը 10 սմ/վրկ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 211 (1963).
2. И. В. Пятницкий, Усп. химии 32, 93 (1963).
3. A. Iguchi, Sci. papers, Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo 8, 157 (1958) [С. А. 53, 16644 (1959)].
4. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 217 (1962).

А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян и Э. А. Григорян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

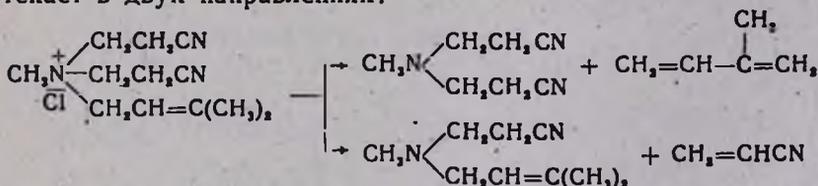
Сообщение XXIII. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β-цианэтильную группу

В продолжение наших исследований по термическому и щелочному расщеплению аммониевых солей, содержащих одновременно две способные к отщеплению группы [1—3], нами синтезирован и подвергнут расщеплению ряд четвертичных аммониевых солей, содержащих β-цианэтильную группу.

Согласно литературным данным, аммониевые соли, содержащие β-цианэтильную группу, малоустойчивы и разлагаются при нагревании с отщеплением акрилонитрила [4—6].

Термическое расщепление синтезированных аммониевых солей также протекает очень легко. Начинается оно уже при 75—80°, бурно протекает при 100—110° и за 15—20 минут заканчивается с образованием акрилонитрила и хлористоводородной соли соответствующего амина (табл. 1).

Исключение составляет хлористый N-метил-N-ди-(β-цианэтил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-аммоний, термическое расщепление которого протекает в двух направлениях:



Термическое расщепление хлористого N-диметил-N-(β-цианэтил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-аммония протекает настолько легко, что при попытке его перекристаллизации из спиртового раствора при 78° имеет место полное отщепление акрилонитрила и образование хлористоводородной соли N-диметил-N-(3-метилбутен-2-ил)-амина.

Водно-щелочное расщепление этих солей протекает уже при комнатной температуре; во всех случаях отщепляется акрилонитрил и образуется соответствующий третичный амин (табл. 2).

Исключительная легкость отщепления β-цианэтильной группы при термическом и щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих названную группу, может быть успешно использована в препаративных целях для синтеза смешанных третичных аминов:

Таблица 2

Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей*

Исходная аммониевая соль	Аминные продукты расщепления (выход в %)
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad (90)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \quad (85,6)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CClCH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \quad (86,2)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad (95,8)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Br} \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (85)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Br} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases} \quad (88,8)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \quad (77,3)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \quad (72)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \quad (88)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \quad (86,9)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \quad (49,65)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \quad (61,25)$

*. Выход акрилонитрила 75—80%.

Смешанные третичные амины, синтезированные предлагаемым путем

Структурная формула	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Брутто- формула	Найдено в %			Вычислено в %			Т. пл. пикрата в °С	Брутто- формула	% N	
				най- дено	вычис- лено		С	Н	Н	С	Н	Н			най- дено	вычис- лено
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	95—98/8	1,4591	0,8806	47,28	47,05	C ₉ H ₁₆ N ₂	71,10	10,55	18,25	71,05	10,52	18,4	78	C ₁₃ H ₁₉ N ₂ O ₇	18,02	18,37
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	61—62/4	1,4469	0,8863	37,37	37,81	C ₇ H ₁₂ N ₂	67,74	10,01	21,82	67,72	9,67	22,56	78—79	C ₁₃ H ₁₅ N ₂ O ₇	19,20	19,83
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	112—115/3	1,5252	0,9960	53,55	53,15	C ₁₁ H ₁₄ N ₂	75,10	7,99	15,52	75,86	8,16	16,09	125	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₇	17,13	17,34
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	53—54/13	1,4479	0,7985	46,59	46,66	C ₉ H ₁₇ N	77,53	11,97	10,57	77,69	12,23	10,08	65	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇	14,87	14,55
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases}$	138—142/680	1,4391	0,7920	41,56	41,15	C ₈ H ₁₃ N	76,85	11,62	11,39	76,80	12,00	11,20	77	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₇	16,41	15,81
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	86—90/30	1,4547	0,8206	50,8	51,3	C ₁₀ H ₁₅ N	79,16	12,30	10,42	78,4	12,41	9,80	79	C ₁₆ H ₂₃ N ₄ O ₇	15,55	14,65
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^* \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	56—58/3	1,5058	0,9069	53,01	52,87	C ₁₁ H ₁₅ N	81,74	8,89	9,47	81,98	8,69	9,31	120—121	C ₁₇ H ₁₉ N ₄ O ₇	14,35	14,35

* Ранее известный.

Экспериментальная часть

Исходные четвертичные аммониевые соли получались взаимодействием эквимолекулярных количеств галоидного алкила и третичного амина при комнатной температуре.

Образовавшаяся густая гомогенная масса промывается эфиром и сушится в вакуум-эксикаторе.

Термическое расщепление четвертичных аммониевых солей. 0,1—0,5 моля испытуемой аммониевой соли нагревается в колбе Вюрца при 100—110° в течение 15—20 минут. Неаминные продукты расщепления перегоняются по мере образования (иногда для полного удаления требуется небольшой вакуум).

Подщелачиванием остатка выделяются амины, которые идентифицируются определением температур кипения и температур плавления смешанных проб пикратов с известными образцами.

Результаты термического расщепления приведены в таблице 1.

Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей. 0,2—0,5 моля испытуемой аммониевой соли растворяются в 100—200 мл воды, и прибавляется эквимолекулярное количество 40%-ной водной щелочи. Сразу происходит расслаивание. Верхний слой отделяется, нижний экстрагируется эфиром. Эфирный экстракт присоединяется к верхнему слою, сушится над сернистым натрием и перегоняется. Вместе с эфиром отгоняется и акрилонитрил, количество которого определяется получением β-диметиламинопропионитрила. После отгонки эфира и акрилонитрила перегоняются аминные продукты реакции.

В случае летучих аминов отделение от акрилонитрила производится переводом амина в солянокислый раствор.

Результаты щелочного расщепления приведены в таблице 2.

Выводы

1. Изучено термическое и щелочное расщепление ряда четвертичных аммониевых солей, содержащих β-цианэтильную группу.

2. Показано, что исключительно легкая отщепляемость β-цианэтильной группы при термическом и щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих названную группу, может быть успешно использована в препаративных целях для синтеза смешанных третичных аминов.

3. N-Метил-N-(β-цианэтил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-, N-метил-N-(β-цианэтил)-N-аллил-, N-метил-N-(β-цианэтил)-N-бензил-, N-метил-N-аллил-N-(3-метилбутен-2-ил)-, N-метил-N-аллил-N-бутен-2-ил- и N-метил-N-(бутен-2-ил)-N-(3-метилбутен-2-ил)- амины описываются впервые.

Ս. Փ. Բաբայան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Զ. Վ. Գրիգորյան և
Է. Ս. Գրիգորյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հազարդում XXIII: β -Ցիանէթիլ խումբ պարունակող շորթորդային ամոնիումային աղերի
թերմիկ և հիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հոդվածը նվիրված է β -ցիանէթիլ խումբ պարունակող ամոնիում-
մալին աղերի թերմիկ և հիմնային ճեղքման ուսումնասիրու-
թյանը:

Հետազոտվող ամոնիումային աղերի թերմիկ ճեղքման ուսումնասիրում
է $75-80^\circ$ -ում, արագ ընթանում է $100-110^\circ$ -ում: Որպես ուսումնասիրվող ար-
դունք ստացվում են ակրիլախեղձի և համապատասխան հրորդային ամինի
հալոգենաջրածնական աղը: Միայն N-մեթիլ-N-դի-(β -ցիանէթիլ)-N-(3-մեթիլ-
բուտեն-2-իլ) ամոնիումի քլորիդի թերմիկ ճեղքման ժամանակ որպես ճեղք-
ման ոչ ամինային պրոդուկտ ակրիլախեղձի հետ միասին ստացվում է նաև
իդոպրեն, այսինքն պոկվում է նաև 3-մեթիլ-բուտեն-2-իլ խումբը:

Թերմիկ ճեղքման արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Ուսումնասիրված աղերի հիմնային ճեղքումն ընթանում է սենյակային
չերմաստիճանում: Բոլոր դեպքերում պոկվում է ցիանէթիլ խումբը և ստաց-
վում է համապատասխան երրորդային ամինը (աղյուսակ 2):

Թերմիկ և հիմնային ճեղքման ուսումնասիրության ընթացքում β -ցիանէթիլ
խմբի պոկման չափազանց մեծ դուրսինուծյունը կարող է օգտագործվել պրի-
պարատիվ նպատակներով՝ խառը երրորդային ամինների ստացման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

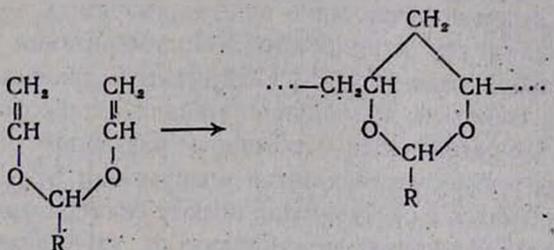
1. Ա. Գ. Բաբայան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, ԺԱՄ ԱրմՍՍՐ 32, 87 (1961).
2. Ա. Գ. Բաբայան, Զ. Գ. Գեգեյան, Մ. Գ. Ինձջիկյան, ԶՈՒ 31, 611 (1961).
3. Ա. Գ. Բաբայան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Կոչարյան, ԻՅՎ. ԱՄ ԱրմՍՍՐ, ԽՄ 16, 37 (1963).
4. Ա. Փ. Բեռլի, ԶՈՒ 21, 86 (1951).
5. Ա. Ս. Թերեմյև, Ա. Մ. Կոստ, Ս. Մ. Գուրևիչ, ԶՈՒ 23, 615 (1953).
6. R. Oda, M. Nomura, Sh. Tanimoto, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. 32, 231 (1954).

С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян и А. А. Саакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXVI. Изучение циклической полимеризации дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов

Ранее нами описан новый способ получения поливинилацеталей непосредственно из мономеров циклической полимеризацией дивинилацеталей в присутствии радикальных инициаторов [1—7]:



Представляло интерес изучить поведение дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов.

Предметом настоящего исследования послужила реакция катионной (карбониевой) полимеризации алифатических и ароматических дивинилацеталей.

Изучение полимеризации проводилось в присутствии катализаторов типа Фриделя-Крафтса— BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_2 , как в массе, так и в растворе. Как известно, эти катализаторы являются сильными акцепторами электронов и, присоединяя мономер, активируют его с образованием карбониевого иона, инициирующего рост цепи. Оказалось, что дивинилацетали по сравнению с радикальным иницированием обладают большой склонностью к катионной полимеризации.

Энергичными катализаторами являются эфират трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, а также хлорное железо, в присутствии которых полимеризация протекает очень бурно, с сильным разогреванием реакционной массы; при этом в случае алифатических дивинилацеталей образуются полностью сшитые, нерастворимые полимеры. При внесении твердых катализаторов, например ZnCl_2 и SnCl_2 , в мономерные алифатические дивинилацетали, особенно при легком нагревании (до 40°), также наблюдается быстрое нарастание губчатого нерастворимого полимера. Однако при дозировке и подаче катализатора в виде раствора полимеризация протекает сравнительно гладко с образованием растворимых полимеров (см. табл. 1).

Таблица 1

Полимеризация дивинилэтаналя в присутствии 25%-ного спиртового раствора хлористого цинка

Количество мономера в мл	Кол-во катализатора в мл	Температура полимеризации в °С	Продолжительность полимеризации в часах	Выход полимера в %	$[\eta]_{20}^{C_2H_4}$
1	0,036	-70	21	не полимеризуется	
1	0,036	20	66	16,6	0,052
1	0,015	40	3	78,2	0,075
0,5	0,032	40	5	78,6	0,08
0,5	0,036	40	5	36,7	0,052

В изученных условиях полимеры со сравнительно небольшим молекулярным весом получают в виде растворимых порошков, которые при плавлении структурируются. Полимеризация под влиянием спиртового раствора гидрата $SnCl_4$ (15%) также приводит к образованию с хорошим выходом полидивинилэтаналя, однако после высушивания полимер не растворялся в обычных растворителях. Для ослабления бурно протекающей реакции в присутствии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ полимеризация проводилась в растворе при низкой температуре (-60, -70°). Следует отметить, что ионная полимеризация трудно поддавалась регулированию и это обстоятельство затрудняло получение воспроизводимых результатов для кинетических исследований. В таблицах 2 и 3 приведены результаты низкотемпературной полимеризации ряда алифатических и ароматических дивинилацеталей в растворе дихлорметана под влиянием $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и данные о некоторых свойствах полученных при этом полимеров.

Таблица 2

Полимеризация алифатических дивинилацеталей с помощью 0,6%-ного (объемн.) раствора эфира трехфтористого бора в дихлорметане; количество катализатора 10 мл; температура полимеризации -60°

Мономер	Количество мономера в г*	Продолжительность реакции в часах	Выход полимера в %	$[\eta]_{20}^{C_2H_4}$	Т. размягчения полимера в °С
дивинилформаль	1,804	9	трехмерный полимер		
дивинилэтаналь	1,792	6,5	78,3	0,114	93—140
дивинилбутираль	1,741	5	98,0	0,12	57—74
дивинилизоамилаль . .	1,746	21	91,2	0,062	47—71

* Во всех опытах мономер разбавлен 5 мл дихлорметана.

Катионная полимеризация дивинилацеталей в изученных условиях протекает быстро; обычно реакция заканчивается в течение первых двух часов, причем степень конверсии мономеров по сравнению с радикальной полимеризацией [1—6] значительно больше (до 98%).

Таблица 3

Полимеризация ароматических дивинилацеталей в присутствии эфирата
трехфтористого бора в растворе дихлорметана*

Мономер	Кол-во мо- номера в г	Кол-во ка- тализатора в % от мономера	Темпера- тура поли- меризации в °С**	Продолжи- тельность полимери- зации в ча- сах	Выход полимера в %	Т. размяг- чения поли- мера в °С	Молекуляр- ный вес полимера
дивинилбензаль . . .	2,036	3,31	-70, -60	2	90,8	—	—
	2,036	3,31	-70, -60	4	73,7	118—135	17330
	2,036	3,31	-70, +20	20	72,4	110—150	
дивинил-(2-метил)-бен- заль	2,018	3,34	-70, +20	5	58,0	120—155	
	2,018	3,34	-40, +20	16	60,5	127—145	
дивинил-(4-метил)-бен- заль	2,001	3,37	+14, +15	2	68,4***	—	—
дивинил-(3,4-диметил)- бензаль	1,989	3,39	-70, -60	3	55,8	110—135	—
	1,989	3,39	-70, -30	22	75,8***	70—85	6840
дивинил-(2,4,6-триме- тил)-бензаль	1,983	3,40	-70, +1	47	85,0***	120—135	5220
дивинил-(3-метокси)- бензаль	2,136	3,16	-70, -60	4	78,8	—	—
	2,136	3,16	-70, -30	22	85,0	95—130	3250
дивинил-(2-изопропок- си)-бензаль	2,348	2,87	-70, -60	4	64,5	95—125	—
дивинил-(2-бутокси)- бензаль	1,627	4,15	-70, +1	46	87,5***	73—88	—
дивинил-(4-амокси)-бен- заль	2,014	3,35	-60, -60	3	98,3***	—	—
дивинил-α-нафтаь . . .	1,75	3,86	-60, +10	43	80,2	150—160	2650

* Во всех опытах мономер и катализатор разбавлены 5 и 10 мл дихлорметана соответственно.

** Начало и конец температуры реакции полимеризации.

*** Полимер отделен перегонкой с водяным паром.

Однако полимеры, полученные соответственно ионной и радикальной полимеризацией, особенно в случае алифатических дивинилацеталей, по своим свойствам несколько отличаются. Как и следовало ожидать, для простейшего дивинилацетала—дивинилформала, независимо от природы катализатора и условий полимеризации, во всех случаях наблюдалась желатинизация с образованием нерастворимых полимеров. Склонность дивинилформала к трехмерной полимеризации при радикальном инициировании объяснена наличием трансoidного поворотного изомера (27%) в мономере [7—8].

В случае дивинилацеталей алифатических высших альдегидов полученные полимеры, в отличие от поливинилацеталей радикального инициирования, растворялись на холоду в метаноле, хотя значения характеристической вязкости ($\eta=0,114$ и $0,11$) и температуры размягчения обоих образцов почти не отличались. Кроме того, по данным ИК спектров, в полимерах ионной полимеризации содержится некоторое количество остаточной ненасыщенности (двойные связи). На осно-

вании полученных данных можно предположить, что полимерная цепь алифатических дивинилацеталей несколько разветвлена, т. е. наряду с основными 1,3-диоксановыми звеньями—группировками циклической полимеризации—имеются также группировки винильной полимеризации. Действительно, степень полимеризации поливинилового спирта, полученного гидролизом полидивинилэтаналя ($[\eta]=0,114$) катионной полимеризации, несколько ниже по сравнению с таковой у гидролизованного полимера ($[\eta]=0,11$) радикального инициирования ($\eta=0,08$ и $0,166$). Такое направление полимеризации дивинилацеталей высших алифатических альдегидов объясняется, очевидно, тем, что под влиянием ионных катализаторов имеет место внутреннее вращение с переходом цисоидного поворотного изомера в трансоидную форму [7]; последняя и направляет полимерную цепь в сторону разветвления, а при жестких условиях (без глубокого охлаждения и без растворителя)—в сторону реакции поперечного сшивания.

Интересно, что алифатические и ароматические дивинилацетали по отношению к катионной полимеризации ведут себя совершенно различно. Полимеризация дивинилацеталей, содержащих ароматические альдегидные остатки, независимо от условий реакции и природы катализатора, приводит к образованию исключительно линейно-циклических растворимых полимеров. Даже при действии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ на арилдивинилацетали при комнатной температуре бурный экзотермический процесс не сопровождается появлением трехмерного полимера; при этом увеличение арильных остатков мономера приводит к уменьшению молекулярного веса образовавшегося полимера, очевидно, вследствие быстрого обрыва цепи, вызванного пространственным затруднением.

Устойчивость ароматических дивинилацеталей к ионным катализаторам и неспособность их к трехмерной полимеризации можно объяснить в первую очередь устойчивостью цисоидной формы этих мономеров. По-видимому, существование трансоидного поворотного изомера ароматических дивинилацеталей, в отличие от алифатических, невозможно вследствие наличия в молекуле мономера большого по объему бензольного кольца, стерически затрудняющего внутреннее вращение винильных групп вокруг С—О-связей. Полученные полиарилдивинилацетали, действительно, представляют собой плавкие, растворимые и устойчивые порошки, которые при нагревании не сшиваются и, по химическим и спектроскопическим данным, не содержат остаточной ненасыщенности.

Таким образом, в случае ароматических дивинилацеталей ионная полимеризация практически полностью направляется в сторону образования линейно-циклических полимеров—ацетальных производных поливинилового спирта.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка дивинилацеталей проводились как описано раньше [1—7]; в реакцию брались свежеперегранные мономеры.

Полимеризация дивинилацеталей в массе под влиянием ионных катализаторов осуществлялась так же, как и в случае радикальной полимеризации [1—7].

Все опыты по ионной полимеризации в растворе проводились в пробирочном реакторе, закрытом широкой шлифованной пробкой с отверстиями для мешалки, обратного холодильника, термометра, капельной воронки и трубки для подачи азота. В реактор, установленный в сосуд Дьюара, добавлялся раствор мономера в очищенном дихлорметане и затем вносился по каплям в течение 0,5—1 часа катализатор—раствор эфирата трехфтористого бора в дихлорметане; для получения низких температур использовалась смесь сухого льда и ацетона. После окончания опыта добавлялся 1 мл 20%-ного спиртового раствора триметилamina, при этом темная реакционная смесь мгновенно обесцвечивалась. Продукт полимеризации осаждался внесением реакционного раствора в петролейный эфир. В некоторых случаях полимеры освобождались от растворителя и от непрореагировавших мономеров перегонкой с водяным паром. Полученные полимеры очищались повторным осаждением из бензольных растворов в петролейном эфире и сушились в вакууме (~ 10 мм) при 50—60° до постоянного веса.

Молекулярный вес полимеров определялся эбуллиоскопическим методом в бензоле; характеристическая вязкость измерялась в вискозиметре Оствальда. Температура размягчения определялась нагреванием порошкообразных полимеров в капилляре.

Гидролиз полученных полимеров в поливиниловый спирт проводился с помощью водно-спиртового раствора солянокислого гидроксиламина, как описано раньше [2].

В ы в о д ы

1. Изучены оптимальные условия циклической полимеризации алифатических и ароматических дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов ($\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ZnCl_2 , SnCl_2 и др.).

2. Низкотемпературная полимеризация дивинилацеталей в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит главным образом к образованию линейно-циклических полимеров. В случае алифатических дивинилацеталей наряду с циклизацией имеет место отчасти и винильная полимеризация, приводящая к разветвлению полимерной цепи.

Ионная полимеризация ароматических дивинилацеталей, независимо от природы катионного катализатора, практически полностью протекает по циклическому механизму с образованием линейно-циклических полимеров—ацетальных производных поливинилового спирта.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 II 1963

Ս. Գ. Մաջոյան, Մ. Գ. Ոսկանյան և Հ. Ա. Սահակյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հազարգում XXVI: Դիվինիլացետալենի ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը
իսնական կատալիզատորների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց էր տրված, որ դիվինիլացետալենների պոլիմերացումը ռադիկալային ինիցիատորների ներկայությամբ ընթանում է ցիկլիկ պոլիմերացման մեխանիզմով, պոլիմերի գլխավոր շղթայում 1,3-դիօքսանային օղակների գոյացումով:

Ներկա հաղորդման մեջ ուսումնասիրվել է մի շարք ալիֆատիկ և արոմատիկ դիվինիլացետալենների պոլիմերացումն իոնական կատալիզատորների՝ $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ZnCl_2 , SnCl_4 և ուրիշների ներկայությամբ: Գտնված է, որ դիվինիլացետալենների ցածր շերտաստիճանային (-70 , -80°) պոլիմերացումը գիքլորմեթանի լուծույթում $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ներկայությամբ հանգեցնում է օղակավոր-գծային պոլիմերների գոյացման: Ալիֆատիկ դիվինիլացետալենների դեպքում բացի ցիկլոպոլիմերացումից տեղի է ունենում նաև մոնոմերի վինիլային պոլիմերացում, որն առաջ է բերում պոլիմերային շղթայի ճյուղավորում:

Արոմատիկ դիվինիլացետալենների իոնական պոլիմերացումը, անկախ կատալիզատորի բնույթից, գործնականորեն ընթանում է ցիկլիկ պոլիմերացման մեխանիզմով, գոյացնելով պոլիվինիլ ալկոհոլի ացետալային ածանցյալներ՝ պոլիվինիլացետալեններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, J. Polymer Sci. **52**, 189 (1961).
2. С. Г. Мацюян, М. Г. Автян, М. Г. Восканян, Высокотемп. соед. **3**, 562 (1961).
3. С. Г. Мацюян, М. Г. Автян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морьян, М. А. Элизаян, Высокотемп. соед. **3**, 1010 (1961).
4. С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян, Высокотемп. соед. **3**, 1312 (1961).
5. С. Г. Мацюян, М. А. Элизаян, Э. Ц. Геворкян, Высокотемп. соед. **4**, 1515 (1961).
6. С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 51 (1963).
7. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 151 (1963).
8. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 463 (1962).

В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян и А. А. Степанян

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение XII. β-Хлорэтиловые эфиры сульфокислот

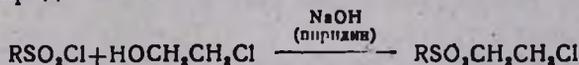
Галоидалкиловые эфиры алкансульфокислот пригодны в качестве растворителей и смягчителей поливиниловых соединений или производных целлюлозы, смачивателей и дезинфицирующих веществ, промежуточных продуктов при производстве детергентов.

В литературе описаны разнообразные сульфозэфиры и их производные, обладающие ценными свойствами для борьбы против сельскохозяйственных вредителей, а β-хлор- и β-фторэтиловые эфиры метансульфокислоты известны в качестве антиканцерогенных (на мышах) средств [1], обладающих также необыкновенными мутагенными свойствами [2].

Интересно отметить, что в ряду эфиров метансульфокислоты биологическую активность проявили эфиры с радикалами C_2H_5 , C_2H_4Cl и C_2H_4F в спиртовой части молекулы. При замене этих радикалов на C_2H_7 , C_4H_9 , C_2H_4Br , C_2H_4J , C_2H_4CN сульфозэфиры биологической активности не проявили [1]. Влияние радикала в сульфокислотной части молекулы на активность почти не выяснено*.

Целью настоящей работы являлся синтез эфиров сульфокислот с β-хлорэтиловым радикалом в спиртовой части и с разными радикалами в сульфокислотной части молекулы, $RSO_2CH_2CH_2Cl$, для выяснения влияния этих радикалов на биологическую активность сульфозэфиров.

Сульфозэфиры синтезированы взаимодействием сульфохлоридов с эквимолекулярным количеством этиленхлоргидрина двумя обычными способами: в присутствии раствора едкого натра или эквивалентного количества пиридина:



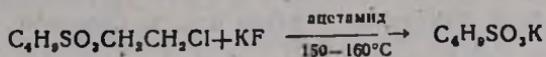
$R = C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $iso-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $iso-C_4H_9$, $iso-C_5H_{11}$, C_6H_{11} , C_6H_5

Эфиры α-метилэтан-, изобутан-, изопентан- и циклогексансульфокислот получены нами впервые, остальные описаны в литературе.

Были сделаны попытки заменить атом хлора в полученных эфирах на атом фтора с помощью фтористого калия, трехфтористой сурьмы и фтористой ртути. При опытах с бутан- и изопентансульфозэфирами с применением фтористого калия при 150–160° в присутствии

* β-Хлорэтиловый эфир γ-хлоркротилсульфокислоты показал некоторую активность против паутинного клещика (*Tetranychus urticae* Koch) [3].

ацетамида не произошла, как и в случае β -хлорэтилового эфира бензолсульфокислоты [4], замена атома хлора на атом фтора, а имело место омыление сульфозэфиров с образованием калиевых солей соответствующих сульфокислот:



Не удалось заменить атом хлора на атом фтора и при применении трехфтористой сурьмы и фтористой ртути без добавки и с добавкой металлического йода: исходный хлорэтиловый эфир сульфокислоты получался обратно, не подвергшись изменению.

Экспериментальная часть

Сульфохлориды получены нами хлорированием соответствующих роданидов [7].

Сульфозэфиры синтезированы из сульфохлоридов и этиленхлоргидрина в присутствии едкого натра или в среде пиридина.

А. К охлажденной до 0° смеси эквимолекулярных количеств сульфохлорида и этиленхлоргидрина при энергичном перемешивании по каплям прибавлен 25%-ный раствор едкого натра до сохраняющейся щелочной реакции. Затем к реакционной смеси прибавлены бензол и вода, бензольный слой промыт водой, высушен над безводным хлористым кальцием. После отгонки бензола на водяной бане в слабом вакууме оставшееся масло перегнано в вакууме.

Б. К охлажденному до 0° пиридиновому раствору свежеперегнанного этиленхлоргидрина (1:1) при перемешивании прибавлено эквимолекулярное количество сульфохлорида. Спустя некоторое время на дне колбы выпали кристаллы хлористоводородной соли пиридина. Сульфозэфир экстрагирован из реакционной смеси абсолютным эфиром, экстракт высушен над безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира на водяной бане продукт перегнан в вакууме.

Все полученные сульфозэфиры—бесцветные жидкости без запаха или со слабым запахом.

Некоторые физико-химические свойства и данные элементарного анализа приведены в таблице.

Действие фтористого калия на β -хлорэтиловый эфир бутансульфокислоты. Смесь сульфозэфира, тщательно высушенного фтористого калия и ацетамида в молярном соотношении 1:2:1, соответственно, нагрета до $150-160^\circ$ на масляной бане в течение трех часов. Содержимое колбы промыто эфиром, эфир отогнан. Остатка почти не оказалось. Для удаления ацетамида из твердой смеси (калиевая соль бутансульфокислоты + ацетамид) последняя промыта хлороформом. При смешении водного раствора оставшейся после промывки хлороформом калиевой соли бутансульфокислоты со спиртовым раствором хлористоводородной соли S-бензилтиомочевины выпали белоснежные

продолговатые кристаллы продукта присоединения с т. пл. 116—117°. По литературным данным, т. пл. 118° [5].



Таблица

	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		% Cl		% S	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
C ₅ H ₉ *	122/7	1,3198	1,4540	35,294	35,5966	—	—	—	—
н-C ₅ H ₉ **	130—131/6	1,2658	1,4550	39,857	39,972	—	—	—	—
изо-C ₅ H ₉	112/4	1,2635	1,4530	39,857	39,852	19,03	19,46	17,16	16,40
н-C ₆ H ₁₁ ***	124—125/3	1,2171	1,4552	44,475	44,613	—	—	—	—
изо-C ₆ H ₁₁	110—111/3	1,2275	1,4540	44,475	44,216	17,70	18,06	15,96	16,44
изо-C ₇ H ₁₃	120—121/3	1,1923	1,4560	49,093	48,897	16,55	16,83	14,92	15,29
C ₈ H ₁₅ ****	162—163/5	1,3468	1,5260	50,110	50,225	—	—	—	—
C ₈ H ₁₇									

* Лит. данные: т. кип. 128—130°/13 мм; n_D¹⁸ 1,4559 [1].

** Лит. данные: т. кип. 146°/16 мм; n_D¹⁹ 1,4565 [1].

*** Лит. данные: т. кип. 135°/5 мм; n_D²⁰ 1,4550; d₄²⁰ 1,2212 [5].

**** Лит. данные значительно расходятся: т. кип. от 139°/2 мм до 192°/15 мм 5, 6].

По данным предварительных испытаний в Институте земледелия, последние пять эфиров проявили акарицидную активность.

Выводы

1. Синтезировано восемь эфиров сульфокислот с β-хлорэтиловым радикалом в спиртовой части и с разными радикалами в сульфокислотной части молекулы. Впервые описаны β-хлорэтиловые эфиры α-метилэтан-, изобутан-, изопентан- и циклогексансульфокислот.

2. β-Хлорэтиловые эфиры алкансульфокислот под действием фтористого калия омыляются; под действием трехфтористой сурьмы и фтористой ртути с добавлением к ним металлического йода не обменивают атом хлора на атом фтора.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 V 1963

Վ. Դ. Ազաթյան, Հ. Ց. Մուսայան և Ա. Ս. Սահփանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐ ԱՌԻԼՖՈՒԷՍԹԵՐԻՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XII: Սուլֆորբուրների β-քլորէթիլային էսթերներ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Արվանսուլֆոթթուների հալոգենալկիլային էսթերներից շատերը, ըստ գրական տվյալների, գործնական կիրառութիւն տեսակետից մի շարք արժե-

քավոր հատկություններ ունեն՝ պիրտանի են որպես որոշ նյութերի լուծիչներ, արտահանիչներ, միջանկյալ նյութեր և այլն:

Նկարագրված են նաև այնպիսի սուլֆոէսթերներ և նրանց ածանցյալները, որոնք արժեքավոր են գլուղատնտեսական վնասատուների դեմ պայքարի համար, իսկ մեթանսուլֆոթթվի β -քլոր- և β -ֆտորէթիլային էսթերները հալտնի են որպես հակաքաղցկեղային պրեպարատներ (մկների վրա):

Հետաքրքրական է, որ մեթանսուլֆոթթվի էսթերների շարքում կենսաբանական ակտիվություն են ցուցաբերել մոլեկուլի սպիրտային մասում C_2H_5 , C_2H_4Cl և C_2H_4F ռադիկալներով էսթերները: Այդ ռադիկալները C_2H_7 , C_4H_9 , C_2H_4Br , C_2H_4J , C_2H_4CN ռադիկալներով փոխարինելու դեպքում սուլֆոէսթերները ակտիվություն չեն ցուցաբերել:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել սինթեզել մոլեկուլի սպիրտային մասում β -քլորէթիլային ռադիկալով, իսկ սուլֆոթթվային մասում տարբեր ռադիկալներով սուլֆոէսթերներ՝ էսթերների կենսաբանական ակտիվության վրա այդ ռադիկալների ազդեցությունը պարզելու համար:

Սինթեզել ենք այդպիսի ութ սուլֆոէսթերներ, որոնցից չորսը նկարագրվում են առաջին անգամ:

Փորձել ենք էսթերների մեջ քլորի ատոմը փոխարինել ֆտորով KF -ի, SbF_3 -ի և HgF -ի օգնությամբ: KF (+ ացետամիդ, $150-160^\circ$) գործադրելիս էսթերները ճեղքվել են, գոյացնելով համապատասխան սուլֆոթթուների կալիումական աղեր, իսկ SbF_3 և HgF (+ J) գործադրելիս փոփոխության չեն ենթարկվել: Սինթեզված էսթերները հանձնված են Նրկրագործության ինստիտուտին՝ փորձարկելու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. J. Ross, W. Dawis, J. Chem. Soc. 1957, 2420; Nature 177, 995 (1956).
2. O. G. Fahmy, M. J. Fahmy, Nature 177, 996 (1956).
3. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
4. А. И. Титов, Г. Н. Веремева, В. В. Смирнова, О. Д. Шапилов, ДАН СССР 193, 358 (1958).
5. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 119 (1958).
6. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев, ДАН СССР 98, 795 (1954); Z. Foldi, Ber. 53E, 1836 (1920); R. M. Herbst, Ph. Johnson, J. Org. Chem. 17, 693 (1952); L. Bert, C. r. 213, 1015 (1941); F. L. M. Pattison, J. E. Millington, Canad. J. Chem. 34, 757 (1956).
7. T. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).

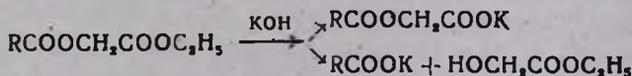
В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

К вопросу о направленности реакции омыления этиловых эфиров О-ацилгликолевых кислот

Как было показано ранее, этиловые эфиры О-ацилгликолевых кислот легко получают под действием натриевых солей карбоновых кислот на этиловый эфир хлоруксусной кислоты [1, 2]:



Учитывая наличие в синтезированных соединениях двух сложноэфирных групп, было интересно установить направленность их щелочного омыления, тем более, что гидролитическое расщепление соединений, содержащих две или несколько сложноэфирных групп, в зависимости от характера ацильного радикала почти не изучено. Этиловые эфиры О-ацилгликолевых кислот омылялись едким кали в среде абсолютного этилового спирта при соотношении реагирующих компонентов 1 : 1,1. При этом теоретически следовало ожидать образования калиевых солей О-ацилгликолевых кислот или карбоновых кислот, соответствующих ацильному радикалу, и этилгликолята:

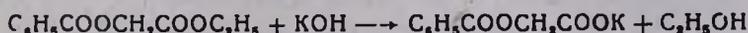


Опыты показали, что преимущественное течение реакции по той или иной схеме определяется природой ацильного радикала.

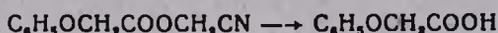
Так, при омылении этиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот реакция в основном протекает за счет центральной сложноэфирной группы, вследствие чего образуется соль ароксидуксусной кислоты и этилгликолят:



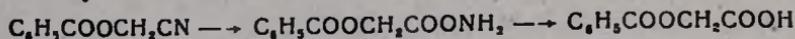
Между тем этиловый эфир бензоилгликолевой кислоты, наоборот, омыляется по месту крайней сложноэфирной группы:



Такое резкое отличие в химическом поведении этих эфиров при реакциях омыления оказалось характерным и для других аналогично построенных соединений. Так, ранее полученный нитрил О-феноксидоацетилгликолевой кислоты [2] при сернокислотном гидролизе в основном превращается в феноксидуксусную кислоту:



в то время как, по литературным данным [3], нитрил О-бензоилгликолевой кислоты в аналогичных условиях сначала дает амид, который затем под действием щелочи образует ожидаемую О-бензоилгликолевую кислоту:

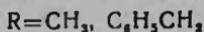
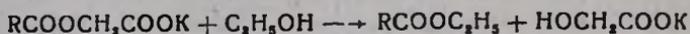
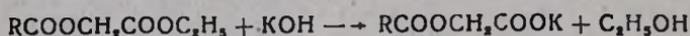


Своеобразно протекает реакция омыления этиловых эфиров О-ацетил- и О-фенилацетилгликолевых кислот.

В отличие от предыдущих эфиров, эти соединения в тех же условиях расщепляются в калиевую соль гликолевой кислоты и этиловые эфиры уксусной и фенилуксусной кислот соответственно.

Получение указанных соединений в качестве основных продуктов реакции, по-видимому, следует объяснить ступенчатым расщеплением исходных эфиров.

Можно предполагать, что, омыляясь по месту крайней сложноэфирной группы, они сначала образуют соответствующие калиевые соли, которые, однако, при последующем действии этилового спирта подвергаются переэтерификации:



Следует указать, что подобная переэтерификация в незначительной степени имеет место также при омылении этилового эфира О-бензоилгликолевой кислоты, из продуктов гидролиза которого был выделен этиловый эфир бензойной кислоты.

Указанные выше экспериментальные данные могут быть истолкованы следующим образом.

Наличие в молекуле этилового эфира О-бензоилгликолевой кислоты бензольного радикала, по-видимому, вызывает определенные пространственные затруднения, которые замедляют обменную реакцию калиевой соли бензоилгликолевой кислоты и спирта, а также препятствуют расщеплению указанного эфира по месту близкой к ароматическому ядру сложноэфирной группы.

При замене фенильного радикала метилом или при его отдалении от сложноэфирной группы последняя становится более реакционноспособной. Этим можно объяснить реакцию переэтерификации, имевшую место при омылении этиловых эфиров ацетил- и фенилацетилгликолевых кислот.

Между тем в молекулах этиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот под влиянием отрицательного индукционного эффекта, вызываемого электроотрицательным ароксильным радикалом, связь между атомами углерода и эфирного кислорода центральной сложноэфирной группы настолько ослаблена, что эти эфиры, даже при очень осторожном омылении, расщепляются в ароксинуксусные кислоты.

Экспериментальная часть

Омыление этиловых эфиров O-ароксиацетилгликолевых кислот. К 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира *O*-феноксиацетилгликолевой кислоты в 25 мл абсолютного этилового спирта при охлаждении до -5° и перемешивании по каплям приливают 6,16 г (0,11 моля) едкого кали в 40 мл спирта. По окончании прибавления смесь перемешивают при этой температуре 15 минут, затем нагревают на водяной бане в течение одного часа. После отгонки спирта к остатку приливают эфир и фильтруют. Содержимое фильтра—калиевая соль феноксиуксусной кислоты. Выход 16,1 г (84,7% теории). При подкислении соляной кислотой (1 : 1) выделяют 9,9 г (80% теории) феноксиуксусной кислоты с т. пл. 98° (из воды). Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. После высушивания фильтра над безводным сернокислым натрием и удаления растворителя при $152-155^{\circ}/680$ мм перегоняют этиловый эфир гликолевой кислоты. Выход 6,8 г (65% теории), n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 1,0931 (по литературным данным, т. кип. $152-156^{\circ}$ [4], d_4^{15} 1,0569 [5]). Омылением 5 г (0,016 моля) этилового эфира *O*-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты 1 г (0,017 моля) едкого кали получают 3 г (85,7% теории) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 138° (из бензола). Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. Из эфирного слоя выделяют 1,2 г (71,3% теории) этилового эфира гликолевой кислоты.

Омыление этилового эфира O-бензоилгликолевой кислоты. В указанных условиях омылением 20,8 г (0,1 моля) этилового эфира бензоилгликолевой кислоты 6,16 г (0,11 моля) едкого кали выделяют 17 г (78% теории) калиевой соли бензоилгликолевой кислоты, при подкислении которой получают 8 г (60% теории) бензоилгликолевой кислоты с т. пл. 112° . Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает; по литературным данным, т. пл. 112° [5]. При омылении полученной кислоты образуется бензойная кислота.

Из эфирного слоя выделяют этиловый эфир бензойной кислоты, т. кип. $203-206^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4972. Выход 3,2 г (21,4% теории). Константы этилового эфира бензойной кислоты, по литературным данным [6]: т. кип. $212,9^{\circ}/760$ мм, $n_D^{17,3}$ 1,5068.

Омыление этилового эфира O-фенилацетилгликолевой кислоты. Омылением 22,2 г (0,1 моля) этилового эфира *O*-фенилацетилгликолевой кислоты 6,16 г (0,11 моля) едкого кали выделяют 10 г (87,7% теории) калиевой соли гликолевой кислоты с т. пл. 118° . Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает; по литературным данным, т. пл. 117° [7].

Калиевую соль гликолевой кислоты переводят в кальциевую и, подкисляя последнюю точно рассчитанным количеством щавелевой кислоты, выделяют гликолевую кислоту с т. пл. 78° ; по литературным данным, т. пл. 80° [5].

Из эфирного слоя при 218—220°/680 мм выделяют этиловый эфир фенилуксусной кислоты. Выход 12,5 г (76,2% теории), n_D^{20} 1,4922; d_4^{20} 1,0358; по литературным данным, $n_D^{18,5}$ 1,49921; d_4^{20} 1,0333 [8].

При омылении образуется фенилуксусная кислота.

Омыление этилового эфира О-ацетилгликолевой кислоты.

14,6 г (0,1 моля) этилового эфира ацетилгликолевой кислоты омыляют 6,16 г (0,11 моля) едкого кали. По окончании нагревания выпавший гликолят калия отсасывают и промывают эфиром; т. пл. 117°, выход 10,7 г (93,8% теории).

Гидролиз нитрила О-феноксиацетилгликолевой кислоты.

Смесь 19,1 г (0,1 моля) нитрила феноксиацетилгликолевой кислоты с т. пл. 61° [2], 19 мл воды и 14,2 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании нагревают на водяной бане в течение трех часов. Образовавшуюся феноксиуксусную кислоту отсасывают. Выход 14,2 г (93,4% теории), т. пл. 98°. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает.

В ы в о д ы

1. Изучена направленность реакции омыления этиловых эфиров О-ацилгликолевых кислот. Показано, что преимущественное течение этой реакции по той или иной схеме определяется природой ацильного радикала.

2. Омыление этиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот протекает за счет центральной сложноэфирной группы, а этилового эфира О-бензилгликолевой кислоты—по месту крайней сложноэфирной группы.

3. В аналогичных условиях этиловые эфиры О-ацетил-, О-фенилацетилгликолевых кислот в результате реакции перезэтерификации образуют этилацетат, этилфенилацетат соответственно и гликолят калия.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դովլատյան և Թ. Օ. Չակրյան

Օ-ԱՅԻԼԳԼԻԿՈԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՕՃԱՌ-ԱՑՍԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԶԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Օ-ացիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերների օճառացման ռեակցիայի ուղղութիւնը:

Ցույց է տրված, որ այս կամ այն սխեմայով տվյալ ռեակցիայի ընթացումը որոշվում է ացիլալին խմբի բնույթով, ընդ որում Օ-արօքսիացետիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերների օճառացումն ընթանում է կենտրոնական էսթերալին խմբի հաշվին, իսկ Օ-բենզոլգլիկոլաթթվի էթիլալին էսթերի դեպքում՝ ծալրալին խմբի տեղում:

Միտոտեսակ պարմաններում Օ-ացետիլ- և Օ-ֆենիլացետիլզլիկոլաթթու- ների էթիլալին էսթերները վերաէսթերացման ռեակցիայի շնորհիվ համապա- տասխանաբար առաջացնում են էթիլացետատ, էթիլֆենիլացետատ և կա- լիումի զլիկոլատ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 417 (1959).
2. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 475 (1963).
3. Aloy, Rabaut, Bull. soc. chim. France [4], 13, 457 (1913).
4. E. Fisher, A. Speler, Ber. 28, 3254 (1895).
5. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 126.
6. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 20.
7. Спутник химика 2. ОНТИ, Ленинград, 1935, 152.
8. Словарь орг. соединений 3. ИЛ, Москва, 1949, 376.

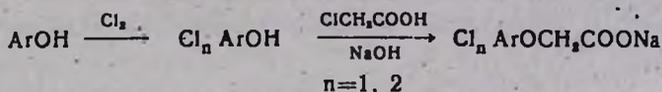
В. В. Довлатян

Исследования в области синтеза гербицидов

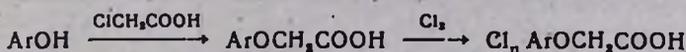
Сообщение VIII. К вопросу синтеза γ -хлоркротиловых эфиров арокси- и хлоруксусных кислот

Из ранее разработанных методов получения γ -хлоркротиловых эфиров ароксиуксусных кислот наиболее приемлемым оказался способ, основанный на конденсации натриевых солей кислот с 1,3-дихлорбутеном-2, легко осуществляемый в присутствии следов органических оснований в качестве катализатора [1—4].

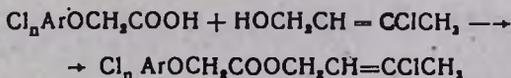
Указанный способ практически выгоден, в особенности если необходимые соли получаются не из соответствующих кислот, а непосредственно из хлорфенолов путем их конденсации с хлоруксусной кислотой под действием едкого натра по схеме:



Однако в последнее время галоидароксиуксусные кислоты в промышленности начали получать хлорированием ароксиуксусных кислот:



В связи с этим из способов синтеза указанных эфиров значительный интерес может представить тот, по которому эфиры получают из свободных галоидароксиуксусных кислот. Согласно этому способу кислоты этерифицируются γ -хлоркротиловым спиртом без применения катализаторов, при небольшом избытке спирта и при высокой температуре (150—155°):

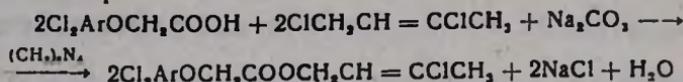


Опыты, проведенные с целью усовершенствования этого способа, показали, что процесс протекает сравнительно гладко и эфиры получают с более высокими выходами при осуществлении реакции в среде дихлорэтана, при температуре кипящей водяной бани и в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты.

Как и следовало ожидать, для эффективной этерификации кислот большое значение имеет также азеотропная отгонка выделившейся при реакции воды с растворителем.

Несмотря на эти улучшения, данный способ несколько неудобен в том отношении, что при его применении возникает необхо-

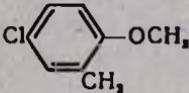
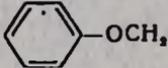
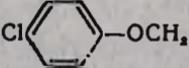
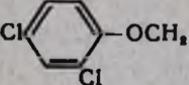
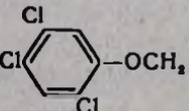
димось омыления 1,3-дихлорбутена-2 в γ -хлоркротиловый спирт. В дальнейшем указанное затруднение было устранено разработкой видоизмененного способа синтеза, сущность которого заключается во взаимодействии свободных кислот с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием кальцинированной соды и в присутствии уротропина в качестве катализатора:



Экспериментальная часть

Этерификация кислот γ -хлоркротиловым спиртом. В 0,5 л круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с водоотделителем и механической мешалкой, помещают 0,1 моля кислоты, 0,13 моля γ -хлоркротилового спирта с т. кип. 88—90°/37 мм, 40 мл дихлорэтана и 0,252 г *p*-толуолсульфокислоты. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—4,5 часов. За это время в водоотделителе собирается около 1,7—2 мл воды. По охлаждении к смеси приливают 40—60 мл дихлорэтана, промывают разбавленным раствором соды и высушивают над безводным хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме. Выходы и некоторые физические константы полученных эфиров приведены в таблице.

Таблица

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	n_D^{20}
ClCH_2	70,9	89—90/2	—	1,4780
Cl_2C	72,2	89/2	—	1,4895
	76,1	182—184/2	жидкие кристаллы	
	81,08	155—156/2	—	1,5270
	93,4	174/2	62—63*	
	84,1	186—188/2	33—34**	
	75,5	199—200/3	67*	

* Перекристаллизованы из *n*-гептана.

** Перекристаллизованы из 70% водного спирта.

Этерификация кислот 1,3-дихлорбутеном-2. В 0,5 л трехлукбусную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 30 мл 1,3-дихлорбутена-2 с т. кип. 122—125°. Пустив в ходу мешалку, к содержимому колбы добавляют 0,19 г уротропина, а спустя 10—15 минут 22,1 г 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 139°, затем 9 г кальцинированной соды.

Смесь нагревают на масляной бане при 140—145° в течение 4—4,5 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия и избыток дихлорбутена удаляют в слабом вакууме. Остаток, темно-бурая жидкость весом 31—32 г, представляет собою сырой γ-хлоркротиловый эфир 2,4-Д. По данным анализа, полученный продукт обычно имеет следующий состав: γ-хлоркротилового эфира 2,4-Д 87—90%, дихлорбутена 0,5—1,5%, свободной кислоты 2—3%.

Дробной перегонкой в вакууме из сырого эфира получают чистый эфир с т. кип: 186—188°/2 мм, т. пл. 33—34°. Выход 26—27 г, или 84—87% теории.

Аналогично получен γ-хлоркротиловый эфир 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты; выход 75—80% теории, т. пл. 67°.

В ы в о д ы

Установлено, что галоидарокси- и хлоруксусные кислоты под действием γ-хлоркротилового спирта в среде дихлорэтана при применении каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты и азеотропной отгонке выделившейся при реакции воды с высокими выходами образуют ожидаемые γ-хлоркротиловые эфиры. Установлено также, что галоидароксиуксусные кислоты могут быть этерифицированы непосредственно 1,3-дихлорбутеном-2 под действием кальцинированной соды в присутствии следов уротропина в качестве катализатора.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դավթարյան

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VIII: Արօքսի- և քլորքացախաթթուների γ-քլորկրոտիլաին էտերների սինթեզի հարցի շուրջը

Ա մ փ ո փ ո լ ո մ

Հաստատված է, որ հալոգենարօքսի և հալոգենքացախաթթուների էտերացումը γ-քլորկրոտիլաին սպիրտով ավելի հարթ է ընթանում և γ-քլորկրոտիլաին էտերները ստացվում են ավելի բարձր ելքերով, երբ ռեակցիան կատարվում է գիջլորէթանի միջավայրում և կատալիտիկ քանակութլուհներով

պ-տոլուոյսուլֆոթթվի ներկայութեամբ: Թթուների համարյա լրիվ էսթերացումը ապահովելու տեսակետից էական նշանակություն ունի նաև ռեակցիայի հետևանքով գոյացած ջրի աղեղարոպային թորումը լուծիչի հետ:

Միաժամանակ ցույց է տրված, որ հալոգենարօքսի քաղախաթթուները կարող են էսթերանալ նաև ուղղակի 1,3-դիքլորբուտեն-2-ով, կալցինացված սոդայի ազդեցութեամբ և ուրոտրոպինի հետքերի ներկայութեամբ՝ որպես կատալիզատորի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Авт. свид. № 119185 (16 IV 1958).
2. В. В. Довлатян, Авт. свид. № 126689 (28 V 1959).
3. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 195 (1959).
4. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 4 (1959).

В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Исследования в области синтеза гербицидов

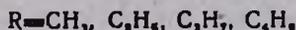
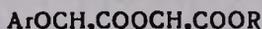
Сообщение IX. Синтез и гербицидные свойства алкиловых эфиров
 О-ароксиацетилгликолевых кислот

Известно, что алкиловые эфиры галоидароксиуксусных кислот, например бутиловый, октиловый, γ -хлоркродиловый эфиры 2,4-дихлор-феноксиуксусной кислоты (2,4-Д), обладают более высокой гербицидной активностью, чем свободные кислоты и их соли [1]. По некоторым данным [2], это объясняется лучшей растворимостью сложных эфиров в кутикуле растений и более быстрым перемещением их внутри растения.

Такая легкая проницаемость через кутикулу и липофильные слои растения, по-видимому, обусловлена строением этих гербицидов, в первую очередь наличием липодотропной сложноэфирной COOR-группы.

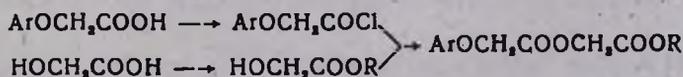
Исходя из этих данных, можно было ожидать, что введение в состав сложных эфиров галоидароксиуксусных кислот еще одной, дополнительной карбалкоксильной группы приведет к повышению липофильности, а следовательно, и активности соединений.

Эти соображения побудили нас синтезировать алкиловые эфиры О-галоидароксиацетилгликолевых кислот с нижеуказанной общей формулой, которые, в отличие от обыкновенных сложных эфиров 2,4-Д, содержат не одну, а две сложноэфирные группы:



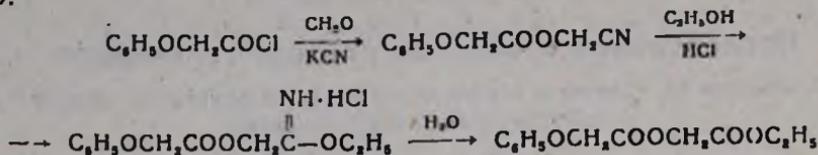
С целью разработки наиболее приемлемых способов получения алкиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот изучены различные пути их синтеза.

Сущность одного из способов получения указанных соединений заключается в конденсации хлорангидридов ароксиуксусных кислот с алкиловыми эфирами гликолевой кислоты по схеме:



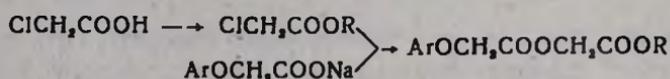
На примере получения этилового эфира О-феноксиацетилгликолевой кислоты показана принципиальная возможность синтеза указанных эфиров путем получения и разложения солянокислых солей иминоэфиров. С этой целью взаимодействием феноксиацетилхлорида со

смесью формальдегида и цианистого калия получен О-феноксиацетоксиацетонитрил. Последний под действием этилового спирта и сухого хлористого водорода переведен в солянокислую соль соответствующего иминоэфира, которая, легко разлагаясь водой, переходит в ожидаемый эфир:



Хотя данный способ многостадийен, при его осуществлении отпадает необходимость применения в качестве исходного вещества гликолевой кислоты, получение которой гидролизом из хлоруксусной кислоты является трудоемким процессом. Кроме того, в данном случае как промежуточные, так и конечные продукты синтеза получают с хорошими выходами и высокой чистотой.

Все же наиболее удобным оказался способ, по которому алкиловые эфиры О-ароксиацетилгликолевых кислот получают взаимодействием натриевых солей ароксиксусных кислот с алкиловыми эфирами хлоруксусной кислоты по схеме:



Благодаря применению весьма доступных исходных веществ и сравнительно короткому пути синтеза указанный способ стал предметом более детальных исследований. Опыты показали, что успешное осуществление этого способа в первую очередь определяется применением в основной стадии синтеза следов пиридина в качестве катализатора.

Каталитическое действие пиридина на образование сложных эфиров из солей карбоновых кислот с галоидными производными углеводов, содержащими хлорметильную группу по соседству с двойной связью, нами было установлено ранее [3]. Оказалось, что и при получении алкиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот следы пиридина также ускоряют реакцию, а в отсутствии его, даже при продолжительном нагревании исходных веществ, реакция практически не протекает. Если же применяется сравнительно большое количество пиридина, например 1—2 г на 0,1 моля натриевой соли кислоты, то наряду с заметным сокращением продолжительности реакции наблюдается образование побочных смолистых веществ, что снижает выходы продуктов реакции.

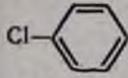
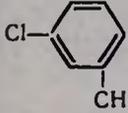
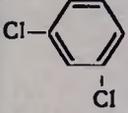
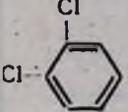
Одновременно было показано, что при осуществлении данной реакции немаловажное значение имеет соотношение реагирующих компонентов и продолжительность их нагревания. Оказалось, что только при наличии определенного избытка исходных алкиловых эфиров хлоруксусной кислоты (1:1,5) реакция протекает сравнительно гладко. На выходы продуктов реакции существенное влияние оказы-

вает природа алкильного радикала указанных эфиров, причем по мере его увеличения скорость реакции несколько уменьшается. Поэтому в ряду алкиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот, несмотря на постепенное увеличение продолжительности реакции, выходы заметно снижаются.

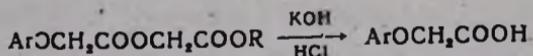
Природа арильного радикала натриевых солей ароксисукусных кислот почти не влияет на выходы продуктов реакции. Некоторое исключение составляет только натриевая соль 2-метил-4-хлорфеноксисукусной кислоты, которая в отличие от солей других кислот образует соответствующие эфиры, в частности метиловый и этиловый, со сравнительно низкими выходами. Выходы, некоторые физико-химические константы и другие данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

ArOCH₂COOCH₂COOR

Ar	R	Нагревание в часах	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Выход в %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ Cl в %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
	CH ₃	3	175—177/2	40	94,7	—	—	—	—	13,52	13,73
	C ₂ H ₅	4	181—182/2	—	79,2	1,5130	1,2727	64,37	63,83	12,91	13,01
	C ₃ H ₇	5	195—198/3	—	67,0	1,3070	1,2292	69,45	68,45	12,06	12,38
	C ₄ H ₉	5,5	215—217/3	—	61,0	1,5028	1,2094	73,49	73,07	11,67	11,80
	CH ₃	3	183—186/2	—	67,6	1,8170	1,2843	64,21	63,83	12,70	13,01
	C ₂ H ₅	4	192—193/2	—	77,3	1,5150	1,2711	68,01	68,45	11,97	12,38
	C ₃ H ₇	4,5	200—201/2	—	68,6	1,5104	1,2380	72,68	73,07	11,39	11,80
	C ₄ H ₉	5	204—205/2	—	59,1	1,5078	1,2170	77,08	77,69	11,12	11,27
	CH ₃	3	187—188/2	56	95,8	—	—	—	—	24,13	24,23
	C ₂ H ₅	4	194—195/2	37	88,2	—	—	—	—	23,02	23,12
	C ₃ H ₇	5	194/1	—	66,8	1,5190	1,3120	74,34	73,32	21,94	22,10
	C ₄ H ₉	5,5	218—222/3	—	60,0	1,5165	1,2858	78,76	77,94	20,95	21,18
	CH ₃	3	—	86	97,0	—	—	—	—	32,65	32,51
	C ₂ H ₅	4	186—187/1	50	74,6	—	—	—	—	31,01	31,15
	C ₃ H ₇	4,5	205—207/2	39	64,4	—	—	—	—	30,22	29,95
	C ₄ H ₉	5,5	208—210/2	34	51,6	—	—	—	—	28,95	28,82

На примере этиловых эфиров О-фенокси- и О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевых кислот было показано, что под действием спиртовой щелочи полученные соединения легко омыляются. Из полученных при этом продуктов были выделены соответствующие ароксисукусные кислоты:



По данным предварительных лабораторно-вегетационных испытаний, проведенных Г. А. Дарбиняном (АРМНИИЗ), синтезированные соединения в той или иной мере обладают гербицидной активностью. Из числа испытанных эфиров самыми эффективными гербицидами оказались метиловый и этиловый эфиры О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты.

Более подробное изучение этих эфиров и полевые испытания показали, что по своей активности эти соединения не только не уступают известным эфирам 2,4-Д (бутиловый, октиловый, гексиловый, γ-хлоркродиловый), но и в известной мере более активны, особенно в отношении к таким сорнякам, как осоты и вьюнок полевой.

Как известно, за последнее время сильно возрос интерес к высшим представителям сложных эфиров галоидароксисукусных кислот, которые, имея высокую точку кипения, являются практически не летучими препаратами, а поэтому находят сравнительно безопасное применение на участках, соседних с чувствительными широколиственными культурами. С этой точки зрения, данные эфиры, особенно этиловый эфир О-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты (см. табл. 2), могут быть отнесены к числу таких малолетучих, но труднодоступных эфиров, как, например, октиловый эфир 2,4-Д.

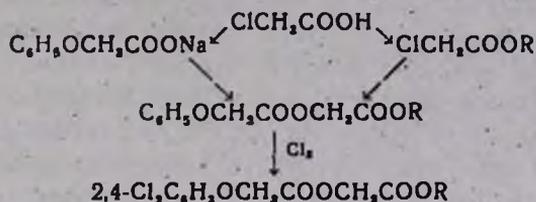
Таблица 2

Эфиры	Т. кип. в °С/мм
бутиловый эфир 2,4-Д	165—166/2
γ-хлоркродиловый эфир 2,4-Д (кродилин)	186—188/2
октиловый эфир 2,4-Д	195—196/2
метиловый эфир О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты	187—188/2
этиловый эфир О-2,4 дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты	194—195/2

Эти данные говорят в пользу определенного практического интереса указанных гербицидов, что послужило поводом к изысканию новых, более доступных способов их получения. В частности, нам показалось целесообразным осуществить их синтез хлорированием алкиловых эфиров О-феноксиацетилгликолевой кислоты. Опыты показали, что эта реакция протекает чрезвычайно легко, атомы хлора вступают исключительно в ароматическое ядро и эфиры получаются с высокими выходами (90% теории).

Исходные алкиловые эфиры О-феноксиацетилгликолевой кислоты с хорошими выходами (80—82% теории) получены общим методом: взаимодействием натриевой соли феноксиуксусной кислоты с алкилхлорацетатами в присутствии следов пиридина.

Таким образом, синтез алкиловых эфиров О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты по указанному выше способу может быть выражен следующей схемой:



Как видно из схемы, получение эфиров в производственных масштабах вполне осуществимо, так как оно тесно связано с производством 2,4-Д и осуществляется на базе вполне доступных спиртов.

Экспериментальная часть

Нитрил О-феноксиацетилгликолевой кислоты. К раствору 14,8 г (0,22 моля) цианистого калия в 15 мл воды при перемешивании и охлаждении смесью льда и соли по каплям приливают 17,7 г (0,23 моля) 40%-ного формалина, а затем 37 г (0,21 моля) хлорангидрида феноксиуксусной кислоты (т. кип. 103°/3 мм), полученного взаимодействием кислоты с хлористым тиоилом в среде сухого бензола. Не прекращая охлаждения, смесь перемешивают в течение часа, затем продолжают перемешивание при комнатной температуре еще час. К реакционной смеси приливают 20 мл воды и перемешивают до выделения кристаллов. Кристаллы нитрила О-феноксиацетилгликолевой кислоты отсасывают и высушивают на воздухе. Выход 40 г, или 96,6% теории, т. пл. 61°.

Найдено %: N 7,38

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Вычислено %: N 7,32.

Солянокислая соль иминоэфира О-феноксиацетилгликолевой кислоты. Через смесь 9,55 г (0,05 моля) нитрила О-феноксиацетилгликолевой кислоты, 4,6 г (0,1 моля) абсолютного этилового спирта и 50 мл абсолютного эфира при охлаждении до -10° пропускают сухой ток хлористого водорода в течение 5—6 минут. Не удаляя охлаждающей бани, смесь оставляют на ночь. Выделившийся на другой день солянокислый иминоэфир отсасывают, промывают абсолютным эфиром. Выход 11,2 г, или 81,6% теории. Для очистки продукта растворяют его в ледяной уксусной кислоте и затем осаждают абсолютным эфиром; температура разложения 109—110°.

Найдено %: N 4,98
 $C_{12}H_{13}O_4N \cdot HCl$. Вычислено %: N 5,11.

Этиловый эфир О-феноксиацетилгликолевой кислоты.

А. Из солянокислой соли иминоэфира феноксиацетилгликолевой кислоты. 10 г солянокислой соли иминоэфира феноксиацетилгликолевой кислоты перемешивают с 50 мл воды в течение получаса при комнатной температуре. Смесь экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, т. кип. 159—161°/1 мм. Выход 8,4 г, или 96% теории.

В. Из натриевой соли кислоты. Смесь натриевой соли феноксиксусной кислоты, полученной из 15,2 г (0,1 моля) кислоты (т. пл. 98°), 18,4 г (0,15 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты (т. кип. 138—140°/680 мм), 0,15 г пиридина и 15 мл толуола при энергичном перемешивании нагревают на масляной бане в течение 145—150° в течение 5,5 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия, толуол и избыток этилового эфира хлоруксусной кислоты отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 159—161°/1 мм. Выход 18,5—19,4 г, или 80—82% теории, d_4^{20} 1,1905; n_D^{20} 1,5018. MR_D найдено 59,01, вычислено 58,97.

Найдено %: C 60,35; H 5,63
 $C_{12}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 60,50; H 5,88.

Аналогично получен метиловый эфир О-феноксиацетилгликолевой кислоты; т. кип. 152—154°/1 мм, выход 80% теории, d_4^{20} 1,2191; n_D^{20} 1,5090. MR_D найдено 54,86, вычислено 54,35.

Найдено %: C 58,68; H 5,12
 $C_{11}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 58,92; H 5,35.

Алкиловые эфиры О-галоидароксиацетилгликолевых кислот.

А. Из хлорангидрида кислоты. К смеси 0,05 моля сухого пиридина и 0,05 моля этилового эфира гликолевой кислоты (т. кип. 152—156°/680 мм), полученного этерификацией гликолевой кислоты спиртом в присутствии следов хлористого водорода [4], при перемешивании и охлаждении ледяной водой маленькими порциями прибавляют 0,05 моля хлорангидрида галоидароксиуксусной кислоты. Смесь оставляют на ночь и на следующий день кипятят в течение 4—5 часов. Далее прибавляют 15—20 мл воды, взбалтывают, эфирный слой отделяют, высушивают и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 50—55% от теории.

Б. Из натриевой соли кислоты. Смесь 0,1 моля натриевой соли галоидароксиуксусной кислоты, 0,15 моля алкилового эфира хлоруксусной кислоты, полученного этерификацией хлоруксусной кислоты соответствующими спиртами, 0,15 г пиридина в 15 мл толуола при перемешивании нагревают на масляной бане при 145—150°. По окон-

чании реакции смесь отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия, толуол и избыток алкилхлорацетата удаляют на водяной бане под уменьшенным давлением, а остаток перегоняют в вакууме. При получении больших количеств эфиров реакцию можно вести без применения толуола.

В. Хлорированием алкиловых эфиров О-феноксиацетилгликолевой кислоты. В смесь 94,3 г этилового эфира О-феноксиацетилгликолевой кислоты и 1,1 г йода при перемешивании и при 115–120° пропускают сухой ток хлора до привеса 27,6 г. По окончании хлорирования хлористый водород удаляют продуванием воздуха (при 100°) и получают 123 г сырого этилового эфира О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты.

Продукт реакции перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 194–195°/2 мм, т. пл. 37° (из 60% спирта), выход 106,5 г, или 90% теории.

Приблизительно с такими же выходами получают метилловый эфир О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты; т. кип. 187–188°/2 мм, т. пл. 56° (из 70% спирта).

Гидролиз этиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот. К 30 г этилового эфира О-феноксиацетилгликолевой кислоты в 20 мл спирта при охлаждении холодной водой маленькими порциями прибавляют 17 г спиртового раствора едкого кали.

Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов.

После отгонки спирта остаток растворяют в воде и промывают эфиром. Водный раствор подкисляют раствором соляной кислоты и выделяют феноксиуксусную кислоту. Выход 19 г (100% теории), т. пл. 98° (из воды). Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает.

Аналогичным образом из 5 г этилового эфира О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты получают 3,5 г (97,3% теории) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты; т. пл. 138° (из бензола). Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает.

В ы в о д ы

1. Синтезирован ряд не описанных в литературе алкиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот, содержащих, в отличие от обыкновенных эфиров 2,4-Д, две сложноэфирные группы.

2. Синтез указанных эфиров осуществлен взаимодействием натриевых солей ароксиуксусных кислот с алкиловыми эфирами хлоруксусной кислоты в присутствии следов пиридина в качестве катализатора. Некоторые из них получены также ароксиацетилированием алкиловых эфиров гликолевой кислоты и способом, основанным на получении и разложении соответствующих солянокислых солей иминоэфиров.

3. Испытание гербицидной активности синтезированных эфиров показало, что среди них наиболее эффективными гербицедами являются метиловый и этиловый эфиры О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты. Последние по своей активности даже превосходят известные эфиры 2,4-Д, к тому же они малолетучи.

4. Ввиду практической перспективности этих соединений в качестве гербицидов, разработан простой способ их получения путем хлорирования алкиловых эфиров О-феноксиацетилгликолевой кислоты.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դովլատյան և Թ. Օ. Չակրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎՍՈՒՈՒՄ

Հաղորդում IX: Օ-Արօքսիացետիլգլիկոլաբթուների ալկիլային էսթերների օինքրեզ ու ենթիցիդային հատկությունները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են Օ-արօքսիացետիլգլիկոլաբթուների մի շարք ալկիլային էսթերներ, որոնք նկարագրվում են առաջին անգամ: Այս էսթերները սինթեզվել են արօքսիքացախաթթուների նատրիումական աղերի և քլորքացախաթթվի ալկիլային էսթերների փոխազդեցությամբ, պիրիդինի ներկայությամբ՝ որպես կատալիզատորի:

Դրանցից մի քանիսը ստացվել են գլիկոլաթթվի ալկիլային էսթերների արօքսիացետիլացմամբ, ինչպես նաև համապատասխան իմինաէսթերների քլորջրածնական աղերի հիդրոլիզով:

Ըստ հերթիցիդային ակտիվության Օ-2,4-դիքլորֆենօքսիացետիլգլիկոլաթթվի մեթիլային և էթիլային էսթերները ամենաէֆեկտիվն են միացութունների այս շարքում, ընդ որում ունեն փոքր ցնդելիություն և իրենց ակտիվությամբ անգամ գերազանցում են 2,4-Դ-ի հայտնի էսթերներին:

Նկատի ունենալով այդ միացութունների հերթիցիդային բարձր ակտիվությունը, մշակված է դրանց ստացման ավելի մաքուր եղանակ, որի էությունը կայանում է Օ-ֆենօքսիացետիլգլիկոլաթթվի ալկիլային էսթերների քլորման մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. И. Королев, Я. Ю. Старосельский, *Агробиология* 4, 170 (1952); М. Я. Березовский, *Доклады ТСХА* 52, 233 (1960); Н. О. Карапетян, *Сборник научных трудов АрмСХИ* 10, 273 (1958).
2. E. Hildebrandt, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 50, 383 (1947); P. Linder, J. Brown, J. Mitchell, *Bot. cazz.* 110, 628 (1949).
3. В. В. Довлатян, *Изв. АН АрмССР, ХН* 12, 125, 201, 277, 417 (1959)
4. E. Fischer, A. Speler, *Ber.* 28, 3254 (1895).

А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, А. С. Азарян и М. А. Ирадян

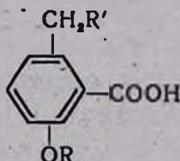
Синтез некоторых аминоэфиров 4-алкокси-3-метилбензойных кислот

В области производных 4-алкоксибензойных кислот синтезирован ряд аминоэфиров с высокой местно-анестетической и холинолитической активностью [1, 2]. Самыми интересными среди них оказались хлоргидрат α, β -диметил- γ -диэтиламинопропилового эфира 4-изобутоксibenзойной кислоты (ганглерон) и йодэтилат α, β -диметил- γ -диэтиламинопропилового эфира 4-бутоксibenзойной кислоты (кватерон), широко применяемые в медицинской практике [3].

С целью изыскания новых, более активных соединений этого ряда синтезированы многочисленные аналоги ганглерона и кватерона, в структуре которых изменения производились в основном за счет величины и строения алкокси-радикала, алкиленового остатка, лежащего между азотом и эфиробразующим кислородом, а также алкильных радикалов, стоящих у азота аминспиртовой части.

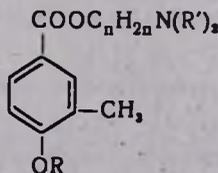
Значительно менее исследованы аналоги ганглерона, в структуре которых изменения проведены за счет водородных атомов ароматического ядра [4,5].

Разработка методов хлорметилирования эфиров 2- и 4-алкоксибензойных кислот [6, 7] создала возможность синтеза различных кислот с общей формулой:



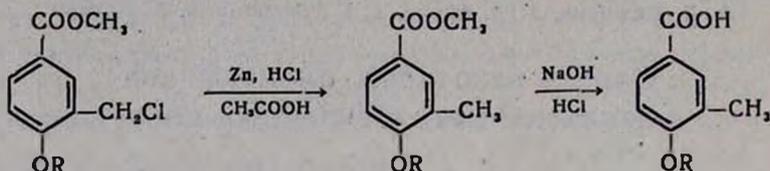
которые являются подходящими исходными продуктами для синтеза аналогов ганглерона и кватерона.

В данном сообщении описывается получение ряда аминоэфиров с общей формулой:

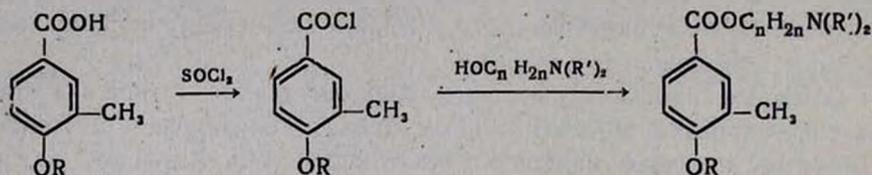


$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7;$ $R' = CH_3, C_2H_5$

Исходные 4-алкокси-3-метилбензойные кислоты получены омылением метиловых эфиров этих кислот, синтезированных в свою очередь из соответствующих хлорметилпроизводных восстановлением цинковой пылью и хлористым водородом:



Нагреванием этих кислот в среде абсолютного бензола с небольшим избытком хлористого тионила получены хлорангидриды, переведенные действием различных аминоспиртов в соответствующие аминокэфиры:



В качестве аминоспиртового компонента использованы диметил- и диэтиламиноэтанола, α -метил- γ -диметил- и диэтиламинопропанола, α,β -диметил- и β,β -диметил- γ -диметил- и диэтиламинопропанола.

Все синтезированные аминокэфиры светло-желтые жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях.

С целью фармакологических испытаний получены их воднорастворимые соли: хлоридаты, йодметилаты, йодэтиллаты.

Экспериментальная часть

Метиловые эфиры 4-алкокси-3-метилбензойных кислот. В 250 мл колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, помещают 0,1 моля метилового эфира 4-алкокси-3-хлорметилбензойной кислоты и 100 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании порциями вносят 0,3 моля цинковой пыли и пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 55—65°. После растворения цинковой пыли содержимое колбы вливают в смесь воды со льдом. Полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из метанола.

Метиловый эфир 4-метокси-3-метилбензойной кислоты. Выход 90,0%; т. пл. 67—68° [7, 8].

Метиловый эфир 4-этокси-3-метилбензойной кислоты. Выход 90,1%; т. пл. 60—61°.

Найдено %: С 68,33; Н 7,43

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: С 68,01; Н 7,26.

Метилвый эфир 4-пропокси-3-метилбензойной кислоты. Выход 95,6%; т. пл. 49—51°.

Найдено %: С 68,93; Н 7,48
 $C_{11}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 69,20; Н 7,79.

4-Алкокси-3-метилбензойные кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,1 моля метилового эфира 4-алкокси-3-метилбензойной кислоты и 8,4 г (0,15 моля) едкого кали, растворенного в 75 мл воды. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. По охлаждении фильтруют и к фильтрату приливают 20%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

4-Метокси-3-метилбензойная кислота. Выход 95,2%; т. пл. 196—197°. Константы совпадают с литературными данными [7,8].

4-Этокси-3-метилбензойная кислота. Выход 90,0%; т. пл. 198—200°. По литературным данным, 197—198° [9], 200—201° [10].

Найдено %: С 66,26; Н 6,36
 $C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 66,57; Н 6,70.

4-Пропокси-3-метилбензойная кислота. Выход 93,4%; т. пл. 149—151°.

Найдено %: С 67,75; Н 7,52
 $C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 68,03; Н 7,26.

Хлорангидриды 4-алкокси-3-метилбензойных кислот. В 250 мл колбу, снабженную обратным холодильником с газоотводной и хлоркальциевой трубками, помещают 0,2 моля 4-алкокси-3-метилбензойной кислоты, 0,26 моля хлористого тионила и 100 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят на водяной бане в течение 5—6 часов, затем отгоняют бензол и избыток хлористого тионила. Остаток перегоняют в вакууме.

Хлорангидрид 4-метокси-3-метилбензойной кислоты. Выход 74,2%; т. кип. 122—124°/3 мм; т. пл. 50—51°.

Найдено %: Cl 19,22
 $C_9H_9ClO_2$. Вычислено %: Cl 19,22.

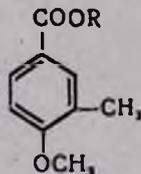
Хлорангидрид 4-этокси-3-метилбензойной кислоты. Выход 82,9%; т. кип. 125—128°/3 мм; т. пл. 59—60°. По литературным данным, т. кип. 147—152°/6 мм [4].

Найдено %: Cl 17,58
 $C_{10}H_{11}ClO_2$. Вычислено %: Cl 17,86.

Хлорангидрид 4-пропокси-3-метилбензойной кислоты. Выход 75,6%; т. кип. 149—150°/5 мм; т. пл. 63—64°.

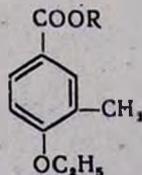
Найдено %: Cl 17,01
 $C_{11}H_{13}ClO_2$. Вычислено %: Cl 16,68.

Таблица 1



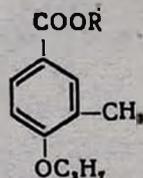
R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °C		
					найдено	вычислено	С		Н		N		хлор-гидратов	йодметилатов	йодэтилатов
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	73,1	155—156/2	1,0828	1,5236	67,01	65,87	66,15	65,80	8,38	8,07	5,69	5,90	152—153	169—171	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	68,3	168—170/3	1,0443	1,5170	76,86	75,11	67,95	67,89	8,42	8,73	5,47	5,28	157—158	128—130	131—133
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ CH_3	77,3	184—185/4	1,0429	1,5151	76,73	75,11	68,02	67,89	8,92	8,73	5,65	5,28	139—141	166—167	140—141
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ CH_3	77,1	195—196/4	1,0223	1,5099	85,82	84,34	69,69	69,59	9,53	9,27	4,73	4,77	89—91	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	76,0	173—174/3	1,0299	1,5090	81,01	79,72	68,81	68,78	9,19	9,02	5,26	5,01	165—166	161—162	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	87,6	178—180/3	1,0149	1,5081	90,31	88,96	70,59	70,32	9,46	9,50	4,87	4,55	89—92	159—160	—
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}-\text{CH}$ CH_3 CH_3	72,9	198—199/5	1,0287	1,5137	81,72	79,72	68,45	68,78	9,16	9,02	4,70	5,01	160—161	165—166	133—134
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}-\text{CH}$ CH_3 CH_3	72,4	183—185/3	1,0121	1,5090	90,70	88,96	70,60	70,32	9,42	9,50	4,49	4,55	—	—	—

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з. в %						Т. пл. солей в °С		
					найдено	вычислено	С		Н		N		хлор- гидратов	подме- тилатов	под- этилатов
							найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	73,1	170—172/3	1,0428	1,5160	72,79	70,49	66,73	66,92	8,54	8,42	5,55	5,57	—	149—152	139—140
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	87,0	175—177/3	1,0239	1,5122	81,90	79,72	68,90	68,78	8,75	9,02	5,34	5,01	136—138	123—125	108—110
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ CH_3	77,2	166—168/3	1,0156	1,5074	81,95	79,72	69,05	68,78	9,24	9,02	5,29	5,01	106—108	152—154	136—137
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ CH_3	72,8	189—190/5	1,9987	1,5050	91,30	88,96	70,05	70,32	9,58	9,50	4,82	4,55	114—115	—	119—121
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	74,9	193—194/6	1,0023	1,5050	86,83	84,34	69,44	69,59	9,52	9,27	4,52	4,77	—	104—106	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	77,1	191—192/5	1,0087	1,5050	94,52	93,58	70,95	70,99	9,62	9,72	4,62	4,35	79—81	144—145	79—80
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}-\text{CH}$ CH_3 CH_3	73,8	195—196/6	1,0211	1,5041	85,10	84,34	69,35	69,59	9,50	9,27	4,45	4,77	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}-\text{CH}$ CH_3 CH_3	70,0	185—186/4	1,9907	1,5030	95,95	93,58	71,10	70,99	10,04	9,72	4,46	4,35	—	—	—

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
					найдено	вычислено	С		Н		N		хлор-гидратов	йодметилатов	йодэтилатов
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	82,7	184—186/6	1,0267	1,5721	77,57	75,11	68,08	67,89	8,74	8,73	5,39	5,28	122—124	182—184	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	82,8	194—196/4	1,0219	1,5080	85,60	84,34	69,48	69,59	9,63	9,27	4,57	4,77	—	129—131	117—119
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ CH_3	89,0	183—185/3	1,0050	1,5040	85,82	84,34	69,47	69,59	9,26	9,27	4,64	4,77	81—82	172—174	118—120
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ CH_3	80,2	192—193/4	1,0257	1,5044	92,86	93,58	70,76	70,99	9,65	9,72	4,47	4,35	—	125—127	96—98
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	80,0	198—200/6	0,9957	1,5050	91,58	88,96	70,12	70,32	9,35	9,50	4,65	4,55	105—107	139—141	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	73,1	200—202/5	0,9990	1,5060	99,75	98,19	71,92	71,60	9,65	9,91	4,52	4,17	—	105—106	—
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}-\text{CH}$ $\text{CH}_3 \text{CH}_3$	80,0	190—191/3	0,9890	1,5030	91,83	88,96	70,01	70,32	9,60	9,50	4,47	4,55	—	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}-\text{CH}$ $\text{CH}_3 \text{CH}_3$	72,4	202—203/3	0,9940	1,5029	99,73	98,19	71,80	71,60	9,83	9,91	3,91	4,17	—	—	—

Аминоэфиры 4-алкокси-3-метилбензойных кислот. В 100 мл колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 0,05 моля хлорангидрида 4-алкокси-3-метилбензойной кислоты, 50 мл абсолютного бензола и при перемешивании и охлаждении медленно, по каплям, приливают 0,1 моля соответствующего аминок спирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов. По охлаждении обрабатывают насыщенным раствором поташа, отделяют бензолный слой, к водному приливают несколько мл концентрированного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Соединенный бензолный слой и эфирные экстракты высушивают над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа синтезированных аминоэфиров приведены в таблицах 1—3.

В ы в о д

Разработан новый метод синтеза 4-алкокси-3-метилбензойных кислот и с целью испытания фармакологических свойств синтезировано 24 их аминоэфира.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 IV 1963

Ս. Լ. Մեջոյան, Հ. Ս. Հառոյան, Հ. Ս. Ազարյան և Մ. Ս. Իրազյան

4-ԱԼԿՕՔՍԻ-3-ՄԵԹԻԼԲԵՆԶՈՅԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

4-Ալկօքսիբենզոյաթթուների բնագավառում կատարվող հետազոտությունների շնորհիվ սինթեզվեցին մի շարք ամինաէսթերներ, որոնք օժտված են տեղական անեստետիկ և խոլինալիտիկ բարձր ակտիվությամբ: Նրանցից 4-իզոբուտօքսիբենզոյաթթվի α, β -դիմեթիլ- γ -դիէթիլամինապրոպիլէսթերի քլորիդը (գանգլերոն) և 4-բուտօքսիբենզոյաթթվի α, β -դիմեթիլ- γ -դիէթիլամինապրոպիլէսթերի լողէթիլատը (քվատերոն) այժմ կիրառվում են բժշկական պրակտիկայում:

Այս շարքի ավելի ակտիվ միացություններ հայտնաբերելու նպատակով սինթեզված են նրանց այնպիսի համանմանները, որոնց մոլեկուլի մեջ կառուցվածքային փոփոխություններ են կատարված հիմնականում ալկօքսի ռադիկալի մեծության և կառուցի, ազոտի և էսթերային թթվածնի միջև եղած ակտիվացիան խմբի ու ազոտի մոտ կանգնած ռադիկալների հաշվին:

Անհամեմատ ավելի քիչ են սինթեզված գանգլերոնի այնպիսի համանմանները, որոնց մեջ փոփոխությունները կատարված են արոմատիկ ռադիկալի շրտծիների հաշվին: 2- և 4-Ալկօքսիբենզոյաթթուների էսթերների քլորմեթիլման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը հնարավորություն տվեց

մշակել բենզոլաթթվի այնպիսի ածանցյալների սինթեզը, որոնք իրենց կառուցվածքում, բացի ալիօքսի խմբերից, ունեն մեթիլ և տեղակալված մեթիլ ռադիկալներ: Այդ թթուները լավ կլանյուլթեր են տարբեր ամինաէսթերների սինթեզի համար:

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է 4-ալիօքսի-3-մեթիլբենզոլաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզը: Ելանյութ 4-ալիօքսի-3-մեթիլբենզոլաթթուներն ստացել ենք նրանց մեթիլէսթերների սապոնացմամբ: Վերջիններս սինթեզել ենք համապատասխան քլորմեթիլ ածանցյալները ցինկի փոշու և քլորաջրածնի միջոցով վերականգնելով: Այդ թթուներից, թիոնիլի քլորիդի ազդմամբ, ստացել ենք նրանց քլորանհիդրիդները, որոնց ռեակցիայի մեջ ենք մտցրել տարբեր ամինասպիրտների հետ:

Այս ձևով սինթեզել ենք 4-ալիօքսի-3-մեթիլբենզոլաթթուների 24 ամինաէսթերներ (աղյուսակներ 1—3), որոնցից ֆարմակոլոգիական փորձարկումներ կատարելու նպատակով ստացել ենք քլորհիդրատներ, լողմեթիլատներ և լողէթիլատներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 10, 75 (1954).
2. А. Л. Мнджоян, Л. В. Гюльбудагян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 9, 37 (1956).
3. Ганглерон и опыт его клинического применения. АН АрмССР, Ереван, 1959.
4. Патент США 2,404,691 (1946) [С. А. 41, 155 (1947)].
5. E. Honkanen, Acta Chem. Scand. 13, 1189 (1959) [С. А. 55, 25839b (1961)].
6. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 157 (1962).
7. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 373 (1963).
8. M. S. Carpenter, W. M. Easter, J. Org. Chem. 20, 401 (1955).
9. Gattermann, Lieb. Ann. 357, 355 (1907).
10. Auwers, Lieb. Ann. 415, 157 (1918):

А. А. Ароян, С. А. Саркисян и Р. Ш. Аршакян

Синтез некоторых 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов

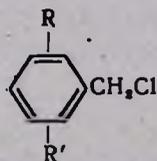
В течение последних 10—15 лет установлено, что ряд соединений, содержащих β-хлорэтильные радикалы, обладает некоторой противоопухолевой активностью. Простейшим из этих соединений является метил-бис-(β-хлорэтил)-амин (эмбихин, дуамин) [1,2], полученный еще в 1935 году Прелогом и Степаном [3].

В дальнейшем были синтезированы многочисленные соединения аналогичной структуры (азотистые иприты), в том числе содержащие ароматические радикалы.

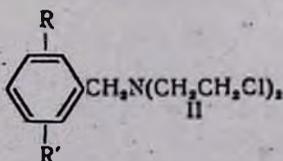
Некоторые из этих соединений обладают ясно выраженной способностью задерживать рост опухолей и лейкозов у экспериментальных животных [4—6].

Несмотря на высокую токсичность бис-(β-хлорэтил)-аминопроизводных, в настоящее время проводятся интенсивные работы по синтезу и испытанию аналогичных соединений, содержащих ароматические и различные гетероциклические системы.

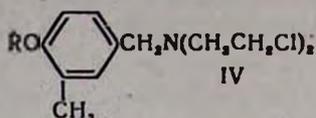
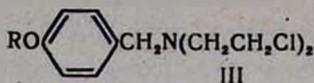
Исследования по хлорметилированию различных ароматических соединений позволили разработать методы синтеза веществ с общей формулой (I):



Последние, помимо применения в ряде других синтезов, могут быть использованы также как исходные продукты для получения соединений с общей формулой (II), представляющих интерес для испытания противоопухолевой активности:

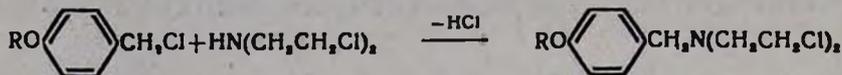


В данной работе сообщается о синтезе некоторых 4-алкоксибензил-(III) и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов (IV):



R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, C₆H₁₁, изо-C₆H₁₁,

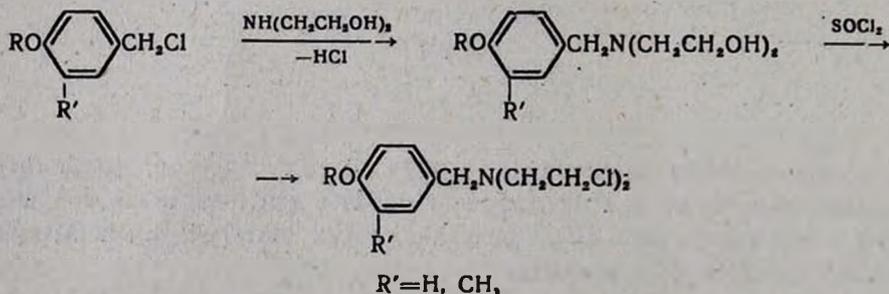
Одним из путей синтеза этих соединений могла служить ниже-приведенная реакция:



Необходимый для этой цели бис-(β-хлорэтил)-амин получен по описанному в литературе способу—взаимодействием диэтанолamina с хлористым тионилom [7]. Полученный при этом хлоргидрат бис-(β-хлорэтил)-амина обработан 15%-ным раствором едкого натра, экстрагирован эфиром, после отгонки эфира остаток введен в реакцию с алкоксибензилхлоридом. Однако наши опыты, проведенные с эквимолекулярными количествами 4-метоксибензилхлорида и бис-(β-хлорэтил)-амина в среде эфира и бензола в присутствии бикарбоната натрия, не дали положительных результатов. Соль, полученная из реакционной среды (после удаления кристаллического неорганического осадка) эфирным раствором хлористого водорода, имела т. пл. 209—211°. Это близко к температуре плавления хлоргидрата бис-(β-хлорэтил)-амина (216—217°) и резко отличается от таковой для хлоргидрата 4-метоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-амина.

Аналогичные результаты получаются также при взаимодействии одного моля алкоксибензилхлорида с двумя молями бис-(β-хлорэтил)-амина.

Лучшие результаты получаются при синтезировании соединений (III) и (IV) по следующей схеме:



Преимущество этого пути еще и в том, что полученные при этом 4-алкоксибензил- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-оксиэтил)-амины представляют интерес для биологических испытаний и как исходные продукты для синтеза различных соединений.

Взаимодействие алкоксибензилхлоридов с диэтанолamiном проводили в диоксане, хорошо растворяющем оба компонента реакции, причем для связывания выделяющегося при этом хлористого водорода

и полного использования алкоксибензилхлорида применялось двойное количество диэтанолamina.

Все 4-алкоксибензил- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β -оксиэтил)-амины представляют собой светло-желтые густые жидкости, которые перегоняются в вакууме без разложения (таблица 1). Для испытания биологических свойств некоторые из них переведены в воднорастворимые хлоргидраты.

Синтез бис-(β -хлорэтил)-аминов проводился действием хлористого тионила на соответствующие бис-(β -оксиэтил)-аминопроизводные при охлаждении в среде бензола и дальнейшим 15—16-часовым умеренным нагреванием на водяной бане. При сильном нагревании продукт реакции окрашивается в серый цвет, что затрудняет его дальнейшую очистку.

Некоторые продукты реакции удалось перегнать. Они представляют собой густые быстро мутнеющие жидкости. Однако при перегонке, вследствие осмоления, выход продукта значительно снижается.

Лучшие результаты достигаются при выделении полученных продуктов в виде хлоргидратов. С этой целью после удаления растворителя оставшийся хлоргидрат растворяют в воде, разлагают бикарбонатом натрия, экстрагируют эфиром и осаждают эфирным раствором хлористого водорода.

Обычно после первого осаждения хлоргидраты получают в виде белых кристаллических аналитически чистых продуктов с резкой температурой плавления, не меняющейся при перекристаллизации (из очень большого количества абсолютного бензола). При необходимости процесс осаждения хлоргидратов повторяют.

Некоторые из 4-алкоксибензил-бис-(β -хлорэтил)-аминов (табл. 2, 1—5) описаны в литературе [8]. Однако применяемый нами путь получения этих соединений отличается от описанного тем, что при этом промежуточные продукты—бис-(β -оксиэтил)-амины выделяются в чистом виде.

Экспериментальная часть

4-Алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β -оксиэтил)-амины.

В 250 мл колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,1 моля соответствующего бензилхлорида [9, 10], 0,2 моля диэтанолamina и 40—50 мл диоксана. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. Затем в вакууме водяного насоса отгоняют диоксан, к содержимому колбы приливают 25 мл воды, насыщают поташом, приливают 15 мл 50%-ного раствора едкого натра. После многократной экстракции соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. После небольшой промежуточной фракции отгоняется соответствующий бензил-бис-(β -оксиэтил)-амин (табл. 1).

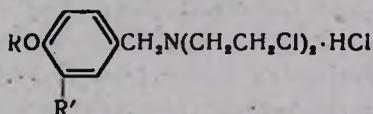
Таблица 1



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	69,9	195—200/2	1,0722	1,5267	72,20	71,88	63,78	63,97	8,82	8,50	6,45	6,21
C ₂ H ₅	H	65,6	205—208/2	1,1056	1,5342	67,29	67,27	65,02	65,24	8,86	8,84	6,09	5,85
C ₃ H ₇	H	63,7	207—210/3	1,0943	1,5278	71,67	71,88	66,17	66,37	9,14	9,15	5,60	5,52
изо-C ₃ H ₇	H	69,1	195—201/1	1,0722	1,5267	72,01	71,88	65,91	66,37	9,28	9,15	5,81	5,52
C ₄ H ₉	H	71,2	210—215/2	1,0654	1,5255	76,48	76,50	67,19	67,38	9,43	9,42	5,35	5,24
изо-C ₄ H ₉	H	60,4	214—220/2,5	1,0641	1,5230	76,62	76,50	66,88	67,38	9,73	9,42	5,55	5,24
C ₅ H ₁₁	H	66,8	210—212/1	0,0500	1,5211	81,69	81,12	68,32	68,28	9,37	9,67	5,09	4,97
изо-C ₅ H ₁₁	H	63,0	210—215/1	1,0480	1,5205	81,62	81,12	68,43	68,28	10,13	9,67	4,70	4,97
CH ₃	CH ₃	64,1	210—212/3	1,1201	1,5415	67,19	67,27	65,54	65,24	8,39	8,84	6,04	5,85
C ₂ H ₅	CH ₃	66,4	212—215/3	1,0906	1,5335	72,15	71,88	66,07	66,37	9,08	9,15	5,14	5,52
C ₃ H ₇	CH ₃	72,1	200—203/1,5	1,0674	1,5280	77,13	76,50	67,52	67,38	9,34	9,42	5,46	5,24
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	66,6	205—207/2	п л а в и т с я п р и 66—68°			67,74	67,38	9,64	9,42	5,25	5,24	
C ₄ H ₉	CH ₃	64,7	221—223/3	1,0482	1,5236	81,60	81,12	68,04	68,28	10,00	9,67	5,31	4,97
C ₅ H ₁₁	CH ₃	60,4	220—222/2	1,0466	1,5214	85,97	85,74	69,83	69,11	10,05	9,89	4,61	4,74
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	64,2	227—230/3	1,0482	1,5208	85,79	85,74	70,03	69,11	10,28	9,89	4,51	4,74

Хлоргидраты 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 0,1 моля соответствующего бензил-бис-(β-оксиэтил)-амина и 40—50 мл абсолютного бензола. При перемешивании и охлаждении льдом из капельной воронки медленно приливают 0,4 моля хлористого тионила. Реакционную смесь умеренно нагревают на водяной бане в течение 16—18 часов. Затем отгоняют бензол, выпавший осадок промывают эфиром, растворяют в 25—30 мл воды, насыщают поташом, прибавляют 5—10 мл 50%-ного раствора едкого натра и 3—4 раза экстрагируют эфиром. После высушивания эфирного экстракта над безводным сульфатом натрия фильтруют, к фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода. Полученный хлоргидрат фильтруют и промывают абсолютным эфиром. После первого осаждения хлоргидраты обычно получают в виде белых кристаллических продуктов. При необходимости процесс осаждения хлоргидратов повторяют (табл. 2).

Таблица 2



R	R'	Выход в %	Анализ в % Cl		Т. пл. в °С
			найдено	вычислено	
CH ₃	H	98,6	35,79	35,65	100—102
C ₂ H ₅	H	81,6	33,78	34,02	119—122
C ₃ H ₇	H	85,8	32,08	32,55	115—117
изо-C ₃ H ₇	H	98,8	32,72	32,55	141—143
C ₄ H ₉	H	94,2	31,14	31,22	125—126
изо-C ₄ H ₉	H	75,5	31,12	31,22	146—148
C ₅ H ₁₁	H	82,8	30,07	29,98	—
изо-C ₅ H ₁₁	H	91,0	30,27	29,98	135—137
CH ₃	CH ₃	90,7	34,13	34,02	139—140
C ₂ H ₅	CH ₃	92,0	32,26	32,55	124—125
C ₃ H ₇	CH ₃	95,3	30,95	31,22	103—105
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	93,7	31,26	31,22	128—130
C ₄ H ₉	CH ₃	94,6	29,84	29,98	104—106
C ₅ H ₁₁	CH ₃	93,6	28,48	28,84	112—116
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	91,6	29,06	28,84	102—104

Выводы

1. Взаимодействием 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензилхлоридов с диэтаноломином синтезировано 15 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-оксиэтил)-аминов.

2. Действием хлористого тионила на полученные бис-(β -окси-этил)-амины синтезировано 15 хлоргидратов 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β -хлорэтил)-аминов.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 IV 1963

Հ. Ս. Հարոյան, Ս. Ս. Սարգսյան և Հ. Շ. Արշակյան

ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ԱԼԿՕՔՍԻ- ԵՎ 3-ՄԵԹԻԼ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ-ԲԻՍ- (β -ՔԼՈՐԷԹԻԼ)-ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ո Վ մ

Վերջին 10—15 տարիների ընթացքում հայտնաբերվել են β -քլորէթիլալին ռադիկալ պարունակող մի շարք միացութիւններ, որոնք օժտված են հակառուտացքալին որոշ ակտիվութիւններ: Դրանցից ամենապարզագույնը մեթիլ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինն է (էմբիխին, դուամին): Հետագայում սինթեզվել են համանման կառուցվածքով բազմաթիվ միացութիւններ՝ ազատալին իպրիտներ: Չնայած բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինաածանցյալների բարձր տոքսիկականութիւնը, ներկայումս կատարվում են ինտենսիվ աշխատանքներ տարբեր արոմատիկ և հետերոցիկլիկ սիստեմներ պարունակող համանման միացութիւնների բնագավառում:

Մի շարք տարիների ընթացքում մեր մշակած տարբեր արոմատիկ միացութիւնների քլորմեթիլման մեթոդիկան հնարավորութիւն է առաջ ստացված քլորմեթիլ պրոդուկտներն օգտագործել որպես ելանութ՝ բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինների սինթեզում:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված է 4-ալկօքսիբենզիլ- և 3-մեթիլ-4-ալկօքսիբենզիլ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինների սինթեզը: Փորձ է կատարված ալդ միացութիւնների սինթեզը իրականացնել ալկօքսիբենզիլքլորիդը բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինի հետ փոխազդեցութիւն մեջ դնելով: Վերջինս ստացված է գրականութիւն մեջ նախագրված եղանակով դիէթանոլամինը թիոնիլի քլորիդի հետ ռեակցիալի մեջ մտցնելով: Սակայն էկվիմոլալին քանակներով 4-մեթօքսիբենզիլքլորիդը և բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինը փոխազդեցութիւն մեջ մըտցընելիս բավարար արդուէնքներ չեն ստացվում: Այդ պատճառով վերոհիշյալ ալկօքսիբենզիլ-բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինների սինթեզը իրականացրել ենք ալկօքսիբենզիլքլորիդները դիէթանոլամինի հետ ռեակցիալի մեջ մտցնելով և ստացված ալկօքսի-բիս-(β -օքսիէթիլ)-ամինները թիոնիլի քլորիդով համապատասխան քլորիդների փոխարկելով: Թորման ժամանակ նրանց ելքերը նշանակալից չափով նվազում են խեղճանալու պատճառով: Ավելի լավ արդուէնքներ ստացվում են նրանց քլորիդրատների ձևով անջատելիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. S. Goodman, M. M. Wintrobe, W. Dameshek, M. J. Goodman, A. Gilman, M. T. McLemann, J. Am. Med. Assoc. 132, 126 (1946) [C. A. 40, 7401^o (1946)].

2. *L. O. Jacobson, Ch. L. Spurr, E. S. Guzman Barron, T. Smith, C. Lushbough, G. F. Dick*, J. Am. Med. Assoc. **134**, 263 (1946) [C. A. **40**, 7401^o (1946)].
3. *V. Prelog, V. Stepan*, Coll. Czech. Chem. Comm. **7**, 93 (1935) [C. A. **29**, 4013^o (1935)].
4. *W. C. J. Ross*, J. Chem. Soc. **1949**, 183; *W. C. J. Ross, G. P. Warwick*, J. Chem. Soc. **1955**, 3835; **1956**, 1394, 1724.
5. *Л. Ф. Ларионов, А. С. Хохлов* и др., Бюлл. эксп. биол. и мед. **39**, 1, 48 (1955).
6. *W. A. Skinner, M. G. M. Schelstraeta, B. R. Baker*, J. Org. Chem. **26**, 1554 (1961).
7. *K. Ward*, J. Am. Chem. Soc. **57**, 914 (1935).
8. *К. В. Левшина, С. И. Сергиевская*, ЖОХ **24**, 904 (1954).
9. *А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян*, Научные труды ЕГУ (хим. серия) **36**, 21 (1952).
10. *А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян*, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ **8**, 29 (1955).

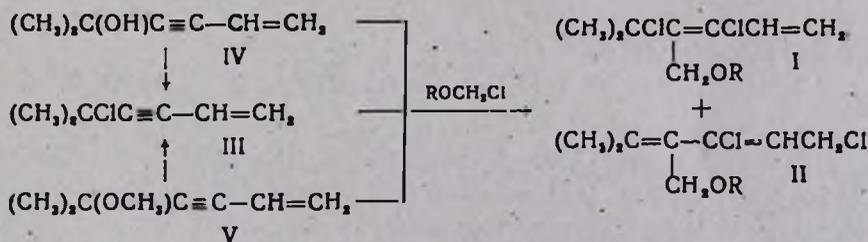
С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

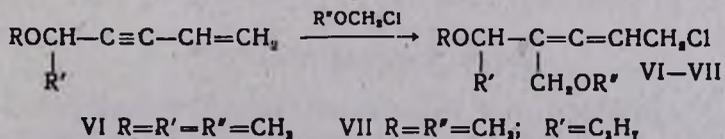
Сообщение XLIII. Присоединение хлорметиловых эфиров к эфирам винилацетиленовых спиртов и некоторые превращения полученных алкоксихлоридов

Было показано [1], что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка (и хлористого висмута [2]) присоединяются к винилацетиленовым углеводородам в положении 1,4. Показано также, что хлорметиловые эфиры присоединяются к диметилвинилэтинилхлорметану таким образом, что в результате образуются два дихлорида изомерного строения (I, II) [3].

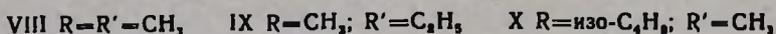
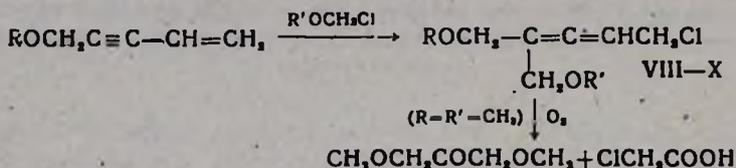
Мы поставили целью осуществить реакцию присоединения хлорметиловых эфиров к винилацетиленовым спиртам. Оказалось, что в случае диметилвинилэтинилкарбинола (IV) реакция протекает таким образом, что образуются вышеуказанные дихлориды (I, II). Интересно отметить, что реакция присоединения хлорметиловых эфиров к эфиру диметилвинилэтинилкарбинола (V) идет аналогичным образом. По-видимому, в начале реакции из эфира (V) и спирта (IV) путем замещения гидроксильной или алкоксильной группы хлором образуется монохлорид (III), к которому затем присоединяется вторая молекула хлорметилового эфира с образованием дихлоридов (I, II):



Оказалось, что эта реакция протекает нормально в случае простых эфиров вторичных винилацетиленовых спиртов при комнатной температуре, а при более низких температурах (10—12°) выход продуктов уменьшается. При этом образуются соответствующие алленовые алкоксихлориды (VI—VII):



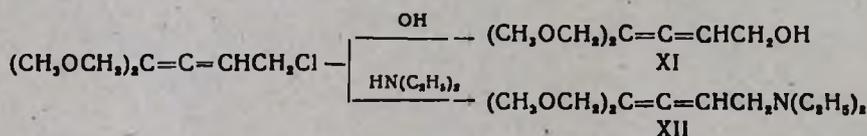
Аналогично протекает реакция присоединения хлорметиловых эфиров к простым эфирам первичных винилацетиленовых спиртов: и в данном случае получают только ожидаемые алленовые диалкоксихлориды (VIII—X). Надо отметить, что изомерные диеновые хлориды при этом не образуются. Кроме того, отдельным опытом показано, что как в условиях реакции, так и под влиянием однохлористой меди в растворе 18%-ной и 36%-ной соляной кислоты вышеописанные алленовые хлориды (VIII—X) не подвергаются аллен-диеновой изомеризации:



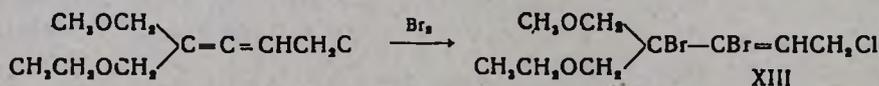
Строение синтезированных диалкоксихлоридов доказано на примере 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (VIII). Окислением последнего с помощью перманганата калия выделены диметоксиацетон и хлоруксусная кислота. Кроме того, данные спектрального анализа (1954 см⁻¹ — полоса поглощения, характерная для алленовой группы) подтверждают наличие алленовой группировки.

Изучены также некоторые превращения синтезированных диалкоксихлоридов.

Показано, что при нагревании 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена с водным раствором карбоната калия образуется ожидаемый алленовый спирт (XI). При взаимодействии с диэтиламинол получена 1-метокси-2-метоксиметил-5-диэтиламино-2,3-пентадиен (XII):



Установлено, что при бромировании 1-метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (IX) в растворе хлороформа при комнатной температуре присоединяется только одна молекула брома с образованием 1-хлор-3,4-дибром-4-этоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIII). Строение последнего доказано окислением; при этом выделены метоксиэтоксияцетон и хлоруксусная кислота:



Экспериментальная часть

Исходный метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола синтезирован по прописи [4]. Метоксиметилвинилацетилен, этоксиметилви-

нилацетилен, изобутоксиметилвинилацетилен приготовлены методом, разработанным в нашей лаборатории [5].

Присоединение хлорметилового эфира к метиловому эфиру диметилвинилэтинилкарбинола (V). К смеси 55,5 г метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола в 100 мл сухого эфира и 2 г хлористого цинка при интенсивном перемешивании при комнатной температуре добавлено по каплям 37 г хлорметилового эфира.

Реакционная масса перемешивалась еще 12 часов при 22°. Продукт промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получены две фракции—58 г.

Первая фракция—19 г (32,8%) 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-1,3-гексадиена (I), т. кип. 58—61° при 3 мм; n_D^{20} 1,5032 [3].

Вторая фракция—39 г (67,2%) 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-2,4-гексадиена (II), т. кип. 98—101° при 2 мм; n_D^{20} 1,5081 [3].

Реакция с диметилвинилэтинилкарбинолом (IV) протекает аналогично. Эти данные хорошо совпадают с результатами присоединения хлорметиловых эфиров к диметилвинилэтинилхлорметану (III) [3].

2-Метокси-5-гексен-3-ин приготовлен известным способом [5]. Из 24,3 г металлического магния и 120 г этилбромид в 200 мл сухого эфира приготовлен реактив Гриньяра. После охлаждения смеси до -10° пропущен ток винилацетилена (1,2 моля). На следующий день удалили непрореагировавший винилацетилен при перемешивании реакционной смеси при 30—33° в течение 0,5 часа. Полученный эфирный раствор броммагнийвинилацетилена охлажден до -10° , и по каплям добавлено 94,5 г α -хлорэтилметилового эфира, растворенного в 100 мл сухого эфира. После гидролиза и обычной обработки получено 60,5 г (59,5%) 2-метокси-5-гексен-3-ина, т. кип. 43° при 28 мм, n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,8523. MR_D найдено 34,87, вычислено 33,70.

Найдено %: С 76,72; Н 9,80

$C_6H_{10}O$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,90.

4-Метокси-7-октен-5-ин. Смесь 55 г пропиловинилэтинилкарбинола [6], 75 г метилового спирта и 15 мл концентрированной серной кислоты кипятилась на водяной бане в течение 15 часов. После обычной обработки [4] получено 40 г (65,3%) 4-метокси-7-октен-5-ина, т. кип. 71—73° при 2,5 мм, n_D^{20} 1,4578; d_4^{20} 0,8552. MR_D найдено 44,01, вычислено 42,94.

Найдено %: С 77,90; Н 9,87

$C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,25; Н 10,14.

2-Метокси-3-метоксиметил-6-хлор-3,4-гексадиен (VI). К смеси 47 г 2-метокси-5-гексен-3-ина, 60 мл сухого эфира, 1,5 г свежеплавленного хлористого цинка и незначительного количества пирогаллола при интенсивном перемешивании при 20—22° добавлено по каплям 35 г хлорметилового эфира. Реакция длилась 3 дня. Продукт реакции

промыт водой, высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 26 г (54,0%) 2-метокси-3-метоксиметил-6-хлор-3,4-гексадиена, т. кип. 88—90° при 4 мм, n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,0757. M_{RD} найдено 51,53, вычислено 50,98.

Найдено %: Cl 18,26
 $C_8H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 18,64.

4-Метокси-5-метоксиметил-8-хлор-5,6-октадиен (VII). Из 27 г 4-метокси-7-октен-5-ина и 16 г хлорметилового эфира в растворе 50 мл сухого эфира в присутствии 1,5 г хлористого цинка вышеописанным способом получено 17,5 г (57,3%) 4-метокси-5-метоксиметил-8-хлор-5,6-октадиена, т. кип. 91—94° при 3 мм, n_D^{20} 1,4902; d_4^{20} 1,0420. M_{RD} найдено 60,60, вычислено 60,22.

Найдено %: Cl 16,26
 $C_{11}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,24.

1-Метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен (VIII). К смеси 57 г метоксиметилвинилацетилена, 100 мл сухого эфира, 0,5 г пирогаллола и 2 г свежеплавленного хлористого цинка при 10—12° по каплям добавлено 50 г хлорметилового эфира в течение 1 часа. Реакция продолжалась еще 10 часов при 10—12°. Реакционная масса промыта водой, высушена сульфатом магния. После отгонки эфира получено 62 г (59,2%) 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 74—75° при 3 мм, n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,0861. M_{RD} найдено 47,28, вычислено 46,36.

Найдено %: C 54,50; H 7,07; Cl 19,74
 $C_8H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: C 54,39; H 7,39; Cl 20,11.

Получено обратно 17 г исходного метоксиметилвинилацетилена, смолы—9 г.

Попытки изомеризации 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (VIII). А. Под влиянием хлористого цинка. Смесь 7 г 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена и 0,2 г свежеплавленного хлористого цинка оставлена при комнатной температуре в течение 5 суток. Хлорид экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 6,1 г исходного 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена без изменения, т. кип. 72—74° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,4951.

Б. Под влиянием однохлористой меди в 18%-ной соляной кислоте [2]. Смесь 10 г 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, 15 мл эфира, 15 мл 18%-ной соляной кислоты и 2 г хлористой меди перемешивалась в течение 6 часов при 30—40°. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 9 г исходного 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 79—81° при 5 мм; n_D^{20} 1,4952. Изомеризация не имеет места и в 36%-ной соляной кислоте.

Окисление 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена.

10 г 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена смешаны с 100 мл воды; при интенсивном перемешивании при 6—7° в течение двух часов добавлено 29 г перманганата калия и смесь оставлена на ночь. На следующий день перекись марганца отфильтрована и промыта горячей водой.

Нейтральный продукт окисления экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира получен диметоксиацетон, т. кип. 60—61° при 8 мм; n_D^{20} 1,4196 [7]. Водный раствор солей органических кислот выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен соляной кислотой (~8 мл). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром. Получена кислота с т. кип. 175—182° при 680 мм. При стоянии кристаллизуется, т. пл. 62°. Температура плавления пробы смешения с хлоруксусной кислотой депрессии не дала.

1-Метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен (IX). Из 53 г метоксиметилвинилацетилена и 52 г хлорметилового эфира в растворе 100 мл сухого эфира в присутствии 2 г хлористого цинка и незначительного количества пирогаллола вышеописанным способом получено 55 г (52,3%) 1-метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 73—75° при 1 мм; n_D^{20} 1,4882; d_4^{20} 1,0680. MR_D найдено 51,37, вычислено 50,98.

Найдено %: Cl 18,32

$C_9H_{15}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 18,64.

1-Метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен получен также присоединением хлорметилового эфира к этоксиметилвинилацетилену в тех же условиях; т. кип. 74—76° при 2 мм; n_D^{20} 1,4879.

1-Метокси-2-изобутоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен (X). При соединении 40 г хлорметилового эфира к 62 г изобутоксиметилацетилена, растворенного в 100 мл сухого эфира, в присутствии 2 г хлористого цинка вышеописанным способом получено 54 г (55,1%) 1-метокси-2-изобутоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 98—101° при 4 мм, n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,0130. MR_D найдено 61,03, вычислено 60,22.

Найдено %: Cl 16,35

$C_{11}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,24.

1-Метокси-2-метоксиметил-5-диэтиламино-2,3-пентадиен (XII). Смесь 5 г хлорида (VIII) и 10 г диэтиламина оставлена при комнатной температуре на два дня. Смесь подкислена соляной кислотой, и непрореагировавший хлорид экстрагирован эфиром. Водный слой хлоргидрата ожидаемого амина нейтрализован поташом, амин экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. Получено 5,1 г (85%) 1-метокси-2-метоксиметил-4-диэтиламино-2,3-пентадиена, т. кип. 86—87° при 3 мм, n_D^{20} 1,4724; d_4^{20} 0,9246. MR_D найдено 64,50, вычислено 63,91.

Найдено %: N 6,78
 $C_{13}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 6,57.

1-Метокси-2-метоксиметил-2,3-пентадиенол-5 (XI). Смесь 7 г хлорида (VIII) и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась с обратным холодильником в течение 12 часов. После охлаждения реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. Получено 4,3 г (69,3%) 1-метокси-2-метоксиметил-2,3-пентадиенола-5, т. кип. 85—86° при 3 мм, n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,0915. MR_D найдено 42,00, вычислено 43,02.

Найдено %: C 60,22; H 8,81
 $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 60,76; H 8,86.

Бромирование 1-метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (IX). К смеси 7 г хлорида (IX) и 35 мл хлороформа при комнатной температуре добавлено по каплям 5,94 г брома (соотношение 1:1). Вторая молекула брома в условиях эксперимента не присоединилась. После удаления растворителя получено 9,1 г (70,9%) 1-метокси-2-этоксиметил-2,3-дибром-5-хлор-3-пентена, т. кип. 131—132° при 3 мм, n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 1,5939. MR_D найдено 68,01, вычислено 66,98.

Найдено %: Br 45,79; Cl 10,21
 $C_9H_{15}O_2ClBr_2$. Вычислено %: Br 45,18; Cl 10,12.

Окисление дибромида (XIII). Смесь 6 г дибромида и 75 мл воды интенсивно перемешивалась при 5—8°. В течение двух часов по порциям добавлено 7,9 г порошкообразного перманганата калия. После обработки вышеописанным способом из нейтральной фракции получен метоксиэтоксикацетон, т. кип. 75—79° при 15 мм; n_D^{20} 1,4120.

Найдено %: C 54,72; H 8,92
 $C_6H_{12}O_2$. Вычислено %: C 54,54; H 9,01.

Из кислой фракции после обычной обработки получена хлоруксусная кислота, т. пл. 63°.

В ы в о д ы

1. Хлорметилловый эфир присоединяется к диметилвинилэтинилкарбинолу (IV) и его метиловому эфиру (V) таким образом, что в результате получается смесь двух дихлоридов (I и II).

2. Показано, что хлорметилловые эфиры присоединяются к эфирам первичных и вторичных винилацетиленовых спиртов в положении 1,4 с образованием алкоксихлоридов алленового ряда (VI—X).

3. Вопреки литературным данным, эти алкоксихлориды алленового ряда (VIII—X) не подвергаются изомеризации как в условиях опыта, так и под влиянием однохлористой меди в растворе 18%-ной и 36%-ной соляной кислоты.

4. Изучены некоторые химические превращения синтезированных алкоксихлоридов (VIII—X).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1963

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոռուհյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLIII: Քլորմեթիլբերեբրի միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների և բերեբրին և ստացված ալկոքսիքլորիդների մի քանի փոխարկումները

Ս. մ փ ո փ ո մ

Սույն աշխատանքում ցույց է տրված, որ քլորմեթիլեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլին (IV) և նրա մեթիլ եթերին (V) ալնպես, որ ստացվում է երկու իզոմեր դիքլորիդներ (I և II) խառնուրդ: Ենթադրվում է, որ այդ դեպքում նախ կարգինոլի (IV) հիդրօքսիլը և եթերի (V) մեթօքսի խումբը տեղակալվում են քլորով, ապա քլորմեթիլեթերները ստացված դիմեթիլվինիլէթինիլքլորմեթանին միանալով առաջացնում են երկու դիքլորիդներ (I և II):

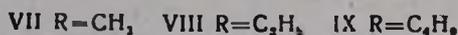
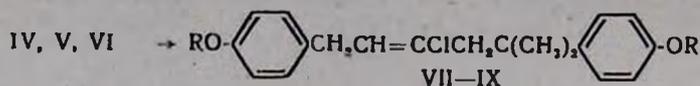
Առաջնային և երկրորդային վինիլացետիլենային սպիրտների եթերների դեպքում տեղի է ունենում քլորմեթիլեթերների 1,4-միացումը, որի հետևանքով գոյանում են ալլենային շարքի քլորիդներ (VI—X), որոնք ընդունակ չեն իզոմերանալու ոչ փորձի պայմաններում և ո՛չ էլ աղաթթվում միարժեք պղնձի քլորիդի ներկայությամբ: Վերջիններիս կառուցվածքը հաստատված է ալլենային քլորիդի (VIII) օքսիդացմամբ, որի հետևանքով ստացվել են դիմեթօքսիացետոն և քլորքացախաթթու: Բացի այդ, ալլենային խմբի առկայությամբ հաստատում են նաև սպեկտրալ անալիզի տվյալները:

Ուսումնասիրված են դիալկօքսիքլորիդների (VIII—X) մի քանի քիմիական փոխարկումները: (VIII) քլորիդը հիդրոլիզելով ստացված է համապատասխան ալլենային սպիրտ (IX), իսկ դիմեթիլամինի հետ փոխազդումից ստացված է ալլենային ամին (XII):

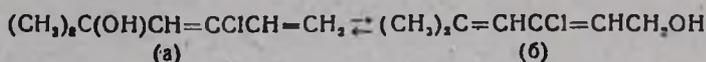
Պարզվել է, որ (XI) քլորիդը սենյակի ջերմաստիճանում բրոմելիս միանում է բրոմի միացն մեկ մոլեկուլ: Սենյակի ջերմաստիճանում բրոմի երկրորդ մոլեկուլը չի միանում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

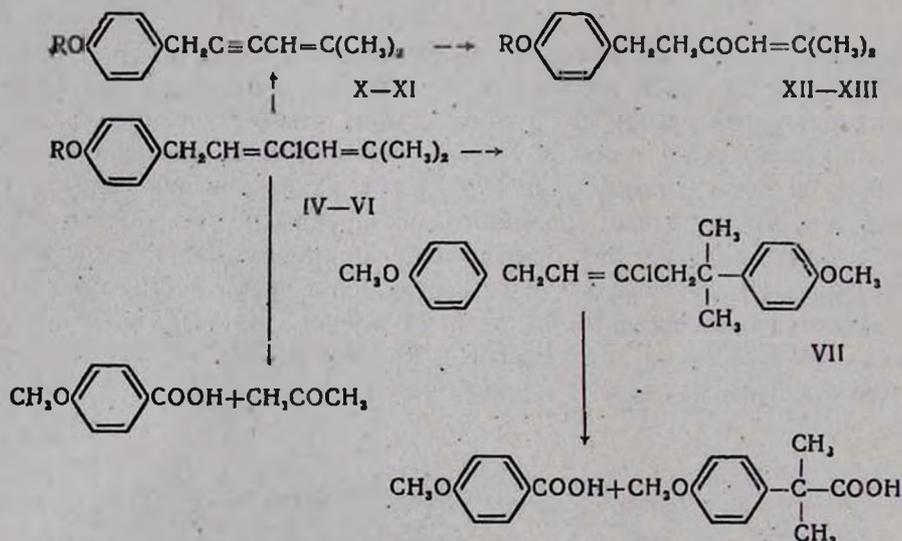
1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962).
2. Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 706.
5. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 126 (1957).
6. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
7. Н. Adkins, R. M. Eloffson, A. G. Rossou, C. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 71, 3624 (1949).



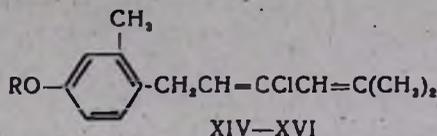
В случае алкилирования вышеуказанных фенолов и фенолоэфиров с помощью хлордиенового спирта в присутствии ортофосфорной кислоты ($d=1,71$) реакция протекает аналогично, но выход продуктов реакции повышается. Кроме того, и в данном случае продукт алкилирования анизола с помощью первичного хлордиенового спирта (б) оказался идентичным с продуктом алкилирования анизола третичным хлордиеновым спиртом (а). Избирательный характер алкилирования третичным хлордиеновым спиртом (а) также надо объяснить изомеризацией исходного спирта в соответствующий первичный хлордиеновый спирт (б) по схеме:



Строение синтезированных замещенных фенолов доказано окислением с помощью перманганата калия. При окислении (IV) выделены анисовая кислота и ацетон. Окислением продукта (VII) выделены анисовая и *m*-метоксифенилдиметилуксусная кислоты. Отщеплением хлористого водорода от замещенных фенолоэфиров (IV, V) получены ви-нилацетиленовые (X—XI) фенолоэфиры:



При гидратации *m*-замещенных фенолоэфиров (X, XI) в водном растворе этилового спирта в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты получены β, β-диметилвинил-β'-*m*-алкоксифенилэтилкетоны (XII—XIII). Алкилирование эфиров *m*-крезола приводит к синтезу соответствующих замещенных крезолоэфиров (XIV—XVI):



XIV R=C₂H₅, XV R=C₃H₇, XVI R=изо-C₈H₁₁

Экспериментальная часть

Исходные дихлориды (I и II), а также первичный хлордиеновый спирт получены по известной прописи [2, 3]. Третичный хлордиеновый спирт [2] получен с выходом 65—70% гидролизом диенового дихлорида в 20%-ном растворе поташа с расчетом на моль дихлорида 1,5 моля поташа при нагревании в течение 15 часов и при 50—60°.

Все опыты проводились в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Температуры кипения синтезированных соединений приведены после вторичной перегонки.

1-(п-Оксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (III). В круглодонную колбу помещено 26 г фенола и 3 г хлористого алюминия. Реакционная смесь подогрета до растворения хлористого алюминия в феноле, затем охлаждена смесью льда с солью, и через капельную воронку в течение двух часов внесено 43 г дихлорида (I). В этих условиях смесь перемешивалась еще два часа. На следующий день содержимое колбы (очень густая масса) экстрагировано эфиром, промыто раствором соды, высушено сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получен 21 г (41,6%) 1-(п-оксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (III), т. кип. 172—173° при 2 мм, n_D^{20} 1,5472; d_4^{20} 1,0740. M_{R_D} найдено 65,72, вычислено 64,09.

Найдено %: С 69,64; Н 6,60; Cl 16,48

C₁₃H₁₅OCl. Вычислено %: С 70,11; Н 6,74; Cl 15,95.

Смолистый остаток 26 г.

1-(п-Метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (IV). Алкилирование анизола: а) первичным дихлоридом (I). В колбу помещено 84 г анизола, 3 г хлористого алюминия, и при охлаждении смесью льда с солью (—5°) по каплям добавлено 50 г дихлорида (I).

Перемешивание продолжалось в течение 5 часов при 17°. Дальнейшая обработка—как в предыдущем опыте. Получено 32 г (45,9%) 1-(п-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 144—145° при 3 мм, n_D^{20} 1,5428; d_4^{20} 1,0780. M_{R_D} найдено 69,19, вычислено 68,83.

Найдено %: С 70,69; Н 7,17; Cl 15,06

C₁₄H₁₇OCl. Вычислено %: С 71,03; Н 7,18; Cl 15,01.

Смолистый остаток 18 г.

б) Третичным дихлоридом (II). Аналогично вышеописанному из 45 г анизола и 56 г дихлорида (II) в присутствии 2 г хлористого алю-

миния получено 26 г (32,4%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 145—146° при 3 мм; n_D^{20} 1,5432.

в) Третичным хлордиеновым спиртом. В колбу помещено 13 г анизола, 4 мл ортофосфорной кислоты ($d=1,71$) и 14,6 г третичного хлордиенового спирта. Смесь нагревалась при 65° в течение 30 часов. После обычной обработки получено 20 г (72,4%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 148—150° при 4 мм; n_D^{20} 1,5439.

г) Первичным хлордиеновым спиртом. Из 6 г анизола, 2 мл ортофосфорной кислоты и 8 г первичного хлордиенового спирта [4] получено 8 г (62%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4, т. кип. 143—145° при 3 мм; n_D^{20} 1,5438.

1,5-Ди-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексен-2 (VII). В колбу помещено 56 г анизола, 3 г хлористого алюминия и при охлаждении смесью льда с солью добавлено 32 г дихлорида (I). Перемешивание продолжалось в течение 14 часов при 17°. Обработка проведена обычным путем. Получены: I фракция—7 г (9,1%) 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV), т. кип. 145—146° при 3 мм; n_D^{20} 1,5425. II фракция—30 г (39,2%) 1,5-ди-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (VII), т. кип. 220—221° при 3 мм, n_D^{20} 1,5593; d_4^{20} 1,1140. MR_D найдено 99,91, вычислено 99,66.

Найдено %: С 73,06; Н 7,25; Cl 10,23

$C_{21}H_{25}O_2Cl$. Вычислено %: С 73,36; Н 6,98; Cl 10,30.

Алкилирование фенетола 5-метил-1,3-дихлоргексадиеном-2,4 (I). Аналогично вышеописанному из 37,2 г фенетола и 35 г дихлорида (I) в присутствии 2 г хлористого алюминия при перемешивании в течение 12 часов при 17° получено: 5 г (20,4%) 1-(*n*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (V), т. кип. 152—154° при 4 мм, n_D^{20} 1,5361; d_4^{20} 1,0605. MR_D найдено 73,70, вычислено 73,44.

Найдено %: С 71,21; Н 7,29; Cl 14,50

$C_{15}C_{12}OCl$. Вычислено %: С 71,85; Н 7,58; Cl 14,17.

Остаток 42,5 г, из которого перегнано 3 г. Получено 2 г 1,5-ди-(*n*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (VIII), т. кип. 223—225° при 3 мм; n_D^{20} 1,5529.

Найдено %: С 73,62; Н 7,56; Cl 8,99

$C_{23}H_{29}O_2Cl$. Вычислено %: С 74,09; Н 7,78; Cl 9,53.

Алкилирование бутилового эфира фенола 5-метил-1,3-дихлоргексадиеном-2,4 (I). 13,4 г бутилового эфира фенола, 12 г дихлорида в присутствии 1 г хлористого алюминия перемешивались аналогично описанному выше в течение 10 часов. После обычной обработки получены: I фракция—2,5 г (12,4%) 1-(*n*-бутоксифенил)-3-хлор-5-метилгек-

садиена-2,4 (VI), т. кип. 159—161° при 1 мм, n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 1,0293. MR_D найдено 83,62, вычислено 82,68.

Найдено %: С 72,80; Н 8,33; Cl 13,08
 $C_{17}H_{23}OCl$. Вычислено %: С 73,24; Н 8,25; Cl 12,74.

II фракция—6,4 г (31,6%) 1,5-ди-(*n*-бутоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (IX), представляющего собой очень густую жидкость, т. кип. 219—222° при 1 мм; n_D^{20} 1,5560.

Найдено %: С 75,57; Н 8,64; Cl 8,99
 $C_{27}H_{37}O_2Cl$. Вычислено %: С 75,61; Н 8,63; Cl 8,28.

1-(*n*-Изоамилокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (XVI). Из 23 г изоамилового эфира *m*-крезола и 18 г дихлорида (I) в присутствии 1,5 г хлористого алюминия в течение 6 часов при 16° аналогично описанному выше получен 21 г (62,8%) 1-(*n*-изоамилокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (XVI), т. кип. 172—175° при 2 мм, n_D^{20} 1,5268; d_4^{20} 1,0212. MR_D найдено 92,26, вычислено 91,92.

Найдено %: С 74,02; Н 8,52; Cl 11,59
 $C_{19}H_{27}OCl$. Вычислено %: С 74,39; Н 8,80; Cl 11,58.

1-(*n*-Этокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (XIV). В колбу помещено 13,5 г этилового эфира *m*-крезола, 14,5 г третичного хлордиенового спирта [2], 5 мл ортофосфорной кислоты ($d=1,71$). Реакционная смесь при интенсивном перемешивании нагревалась при 65—67° в течение 32 часов. Получено 19 г (71,9%) 1-(*n*-этокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (XIV), т. кип. 152° при 2 мм, n_D^{20} 1,5458; d_4^{20} 1,0508. MR_D найдено 79,66, вычислено 78,06.

Найдено %: С 72,10; Н 7,85; Cl 13,95
 $C_{16}H_{21}OCl$. Вычислено %: С 72,61; Н 7,93; Cl 13,42.

1-(*n*-Пропокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиен-2,4 (XV). Из 12 г пропилового эфира *m*-крезола, 10,5 г третичного хлордиенового спирта [2], 4 мл ортофосфорной кислоты ($d=1,71$) аналогично описанному выше получено 15 г 1-(*n*-пропокси-*о*-метилфенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (XV), т. кип. 159—160° при 2 мм, n_D^{20} 1,5383; d_4^{20} 1,0413. MR_D найдено 83,71, вычислено 82,68.

Найдено %: С 73,00; Н 8,39; Cl 12,73
 $C_{17}H_{23}OCl$. Вычислено %: С 73,28; Н 8,25; Cl 12,74.

Окисление 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV). В круглодонную колбу помещено 7 г 1-(*n*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (IV) и 200 мл воды. При перемешивании в течение 5 часов прибавлено 21,8 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная колба охлаждалась ледяной водой. На следующий

день перемешивание продолжалось при 18° в течение 5 часов, после чего продукт отфильтрован, двуокись марганца многократно промыта водой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после отгонки эфира разогнаны в вакууме. Получено 0,7 г исходного 1-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4, т. кип. 145—146° при 3 мм; n_D^{20} 1,5420. Из водного раствора дробной перегонкой выделен ацетон, семикарбазон которого плавится при 175°; смешанная проба с известным образцом не дала депрессии. Остальная часть водного раствора выпарена досуха, подкислена соляной кислотой, органические кислоты экстрагированы эфиром и высушены сульфатом магния. После отгонки эфира осели кристаллы. Перекристаллизацией из воды выделена анисовая кислота, т. пл. 181—183°, проба смешения с известным образцом не дала депрессии [5].

Окисление 1,5-ди-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 (VII). К смеси 6 г 1,5-ди-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексена-2 и 200 мл воды при непрерывном перемешивании небольшими порциями прибавлено 7,4 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день перемешивание продолжалось еще 5 часов при 17°. Затем осадок отфильтрован, двуокись марганца несколько раз промыта горячей водой. На дне фильтра осело маслообразное вещество, которое экстрагировалось эфиром. После отгонки эфира отогнана фракция, представляющая собой исходный 1,5-ди-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексен-2 в количестве 3 г с т. кип. 224—227° при 4 мм; n_D^{20} 1,5599. Водный раствор солей выпарен досуха на кипящей водяной бане, остаток подкислен соляной кислотой, органические кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния, после отгонки эфира осели кристаллы. Дробной перекристаллизацией выделены: а) 1-(*p*-метоксифенил)-диметилуксусная кислота, т. пл. 88° (из воды), проба смешения с известным образцом [1] не дала депрессии.

б) анисовая кислота, т. пл. 182°, проба смешения с известным образцом [5] не дала депрессии.

Отщепление хлористого водорода от 1-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4. В колбу помещено 12,2 г 1-(*p*-метоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4, 80 мл абсолютного спирта и 11,2 г едкого кали (в отношении 1:4). Реакционная смесь перемешивалась при 80—82° в течение 20 часов. По окончании реакции спирт отогнан, остаток экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира вещество разогнано в вакууме. Получено 4,5 г (43,7%) 1-(*p*-метоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2 (X), т. кип. 130—131° при 3 мм, n_D^{20} 1,5523; d_4^{20} 0,9908. M_{RD} найдено 64,54, вычислено 62,42:

Найдено %: С 83,39; Н 7,87

$C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: С 84,00; Н 8,00.

Отщепление хлористого водорода от 1-(*p*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4. Аналогично вышеописанному из 4 г

1-(*п*-этоксифенил)-3-хлор-5-метилгексадиена-2,4 и 3 г едкого кали в 35 мл абсолютного спирта получено 1,5 г (44%) 1-(*п*-этоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2 (XI), т. кип. 160—172° при 9 мм, n_D^{20} 1,5491; d_4^{20} 0,9863. M_{RD} найдено 69,04, вычислено 67,04.

Найдено %: С 83,80; Н 8,06

$C_{15}H_{18}O$. Вычислено %: С 84,11; Н 8,41.

Гидратация 1-(*п*-метоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2. В колбу помещено 3,5 г 1-(*п*-метоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2, 60 мл метилового спирта, 2 мл воды, 1 мл серной кислоты и 1 г сернистой ртути. При интенсивном перемешивании содержимое колбы нагревалось в течение 12 часов при 65°. После окончания реакции отогнан спирт, продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 3 г (78,9%) β,β -диметилвинил- β' -(*п*-метоксифенил)-этилкетона (XII), т. кип. 138—140° при 2 мм, n_D^{20} 1,5489; d_4^{20} 1,0652. M_{RD} найдено 65,10, вычислено 64,43.

Найдено %: С 76,81; Н 7,99

$C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 77,06; Н 8,25.

Гидратация 1-(*п*-этоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2. 1,5 г 1-(*п*-этоксифенил)-5-метилгексен-4-ина-2 в растворе 50 мл этилового спирта, 1 мл воды, двух капель серной кислоты и 1 г сернистой ртути гидратировались аналогично описанному выше. Получено 0,6 г (37,5%) β,β -диметилвинил- β' -(*п*-этоксифенил)-этилкетона (XIII), т. кип. 139—142° при 3 мм, n_D^{20} 1,5387; d_4^{20} 1,0258. M_{RD} найдено 70,81, вычислено 69,05.

Найдено %: С 77,34; Н 8,15

$C_{15}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 77,58; Н 8,62.

В ы в о д ы

1. Показано, что при алкилировании фенола, фенолоэфиров и *м*-крезолэфиров с помощью первичного и третичного диеновых дихлоридов, а также отвечающих им хлордиеновых спиртов получают одни и те же замещенные фенолоэфиры (III—VI, XIV—XVI) и 1,5-ди-(*п*-алкоксифенил)-3-хлор-5-метилгексены-2 (VII—XI).

2. Установлено, что в случае третичных диеновых дихлоридов и хлордиеновых спиртов реакция алкилирования протекает с изомеризацией.

3. Изучены некоторые превращения синтезированных замещенных фенолоэфиров.

Ս. 2. Վարդանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան և Շ. 2. Բազանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLIV: Արամտիկ կորիզի ակիլումը դիենային գիբրորիդներով և ընթացակարգերով

Ա մ փ ո փ ու մ

Սույն աշխատանքում նկարագրվում են դիենային գիբրորիդներով (I և II) և համապատասխան քլորասպիրտներով ֆենոլների և նրանց եթերների ակիլման ռեակցիայի արդյունքները: Ցույց է տրված, որ նշված միացությունները ալյումինիումի քլորիդի ներկալուծված գիենային գիբրորիդներով ակիլելիս ստացվում են միևնույն ռեակցիոն պրոդուկտները (III; VI, X), այսինքն՝ II քլորիդի դեպքում ընթանում է նաև վերախմբավորում: Անջատված և բնորոշված են համապատասխան բիս-ակիլված պրոդուկտներ (VII—IX): Ցույց է տրված, որ նշված ֆենոլները և նրանց եթերները, ֆոսֆորական թթվի ներկալուծված ակիլվում են քլորդիենային սպիրտներով և բավականին լավ ելքերով առաջացնում համապատասխան ակիլված պրոդուկտներ: Հաստատվել է, որ քլորդիենային երրորդային սպիրտի դեպքում ռեակցիան նույնպես ընթանում է վերախմբավորմամբ:

Ուսումնասիրվել են ստացված միացությունների մի քանի ռեակցիաները:

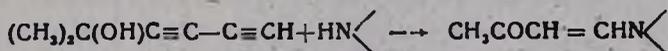
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431; 1942: 392; И. Н. Назаров, Ф. Н. Готман, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 545; С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 477 (1961); ЖОХ 32, 3188 (1962).
2. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили, В. Т. Рябченко, Сбор. статей по общей химии 2, 913 (1953).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 19 (1963).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).
5. Словарь орг. химии. ИЛ, Москва, 1949, 160.

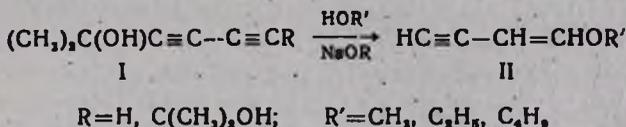
ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Взаимодействие спиртов с диацетиленовыми спиртами и гликолями

Нами показано, что при взаимодействии водных аминов с диацетиленовыми карбинолами получают метил- β -диалкиламиновинилкетопы [1]:



Представляло интерес изучение порядка и направленности присоединения других нуклеофильных реагентов к диацетиленовым спиртам и гликолям. Оказалось, что при нагревании диметилдиацетиленового карбинола (I) со спиртами в присутствии алкоголята натрия на кипящей водяной бане в течение 15–25 часов в основном образуются алкоксивинилацетилены (II):



Взаимодействие спиртов с диацетиленовыми гликолями протекает аналогичным образом. Строение полученных соединений (II) доказано идентификацией с известными образцами [2,3] и спектральным анализом. В ИК спектрах обнаружена характеристическая частота $\equiv CH$ -группировки (3270 см^{-1}), ацетиленовой связи (2085 см^{-1}), сопряженной с винильной группой (1630 см^{-1}), $=CH$ -группировки (3037 см^{-1}) с сильной интенсивностью, а также полоса (3067 см^{-1}) со слабой интенсивностью.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметилдиацетиленилкарбинола (I, R=H) с этиловым спиртом. Смесь 6 г диметилдиацетиленилкарбинола и алкоголята, приготовленного из 0,3 г металлического натрия в 10 мл этилового спирта, нагревалась в запаянной ампуле в течение 18 часов. После обычной обработки выделено 3,3 г (62,3%) 1-этокси-1-бутен-3-ина* с т. кип. 42° при 13 мм, n_D^{20} 1,4740 [2].

* Наблюдалось также образование незначительных количеств и других продуктов присоединения, которые изучаются.

Взаимодействие тетраметилдиэтиленового гликоля-1,4 ($R=C(CH_3)_2OH$) с *этиловым спиртом*. Смесь 12 г гликоля и алкоголята, изготовленного из 0,3 г натрия в 15 мл этилового спирта, аналогично вышеописанному нагревалась в течение 24 часов. После обычной обработки выделено 4,2 г (66,2%) 1-этоксид-1-бутен-3-ина* с т. кип. 41° при 13 мм, n_D^{20} 1,4735 [2]. Реакция аналогично протекает и с другими спиртами, в частности метанолом и бутанолом, а также в случае бисциклогексенилдиэтиленового гликоля-1,4. Константы синтезированных соединений совпали с литературными данными [2,3].

В случае метанола выделен также ацеталь α -метилпропаргилового альдегида; т. пл. семикарбазона 121° [3].

С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Бадаян

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Бадаян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 297 (1963).
2. A. W. Jonson, J. Chem. Soc. 1948, 1009.
3. T. Herbertz, Chem. Ber. 85, 475 (1952).

ԸՆԳԻՏԱՆՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՄ

Վ. Գ. Պետրոսյան, Ա. Վ. Զանբարյանց—Պոլեքլորոպրենի գիելեկարիկական կորուստ-
ների և թափանցելիության ուսումնասիրությունը 421

Վ. Գ. Պետրոսյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Ի. Ա. Բաշեյակով, Ա. Գ. Ժամկոչյան—Պոլե-
քլորոպրենի կառուցվածքի ազդեցությունը նրա գիելեկարիկական հատկու-
թյունների վրա 429

ԱՆՈՐՉԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՍԱԼԻՏԻԿ ԲԻՄԻՒՄ

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բարսյան, Վ. Դ. Գալստյան, Ս. Վ. Գևորգյան, Դ. Գ. Աս-
լանյան—Կայսրիումի մեթասիլիկատի հետ կալիումի և լիթիումի կաշրտա-
ների շրջան լուծույթների փոխազդեցության շուրջը 437

Մ. Վ. Դարբնյան, Դ. Ա. Գալստյան—Սելենը տելուրից բաժանելու իոնափոխանա-
կային մեթոդ: Հաղորդում II: Սելենի բաժանումը տելուրից մի քանի կոմ-
պլեկսազոյացուցիչ թթուների միջավայրում 443

ՕՐՉԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՄ

Ա. Թ. Բարսյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ջ. Վ. Գրիգորյան, Է. Ա. Գրիգորյան—Հետա-
զոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավա-
ռում: Հաղորդում XXIII: Գ-Ցիանէթիլ խումբ պարունակող շրջորոշային
ամոնիումային ազերի թերմիկ և հիմնային ճեղքումը 449

Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ոսկելյան, Հ. Ա. Սանալյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ
պոլիմերացման և համաեղ պոլիմերացման բնագավառում: Հաղորդում XXVI:
Դիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը իոնական
կատալիզատորների ներկայությամբ 455

Վ. Դ. Ազուրյան, Հ. Տ. Նսայան, Ա. Ա. Ստեփանյան—Հետազոտություններ սուլֆո-
էսթերների բնագավառում: Հաղորդում XII: Սուլֆոթթուների Գ-քլորէթիլային
էսթերներ 461

Վ. Վ. Դովլարյան, Ք. Օ. Զաքրյան—Օ-Ացիլլիկոլթթուներ էթիլային էսթերների
օճաղացման սեպտիկալի հարցի շուրջը 465

Վ. Վ. Դովլարյան—Հետազոտություններ հերբիցիդների սինթեզի բնագավառում:
Հաղորդում VIII: Արօքսի-կ քլորբացախաթթուների Գ-քլորիդրոտիլային էսթեր-
ների սինթեզի հարցի շուրջը 471

Վ. Վ. Դովլարյան, Ք. Օ. Զաքրյան—Հետազոտություններ հերբիցիդների սինթեզի
բնագավառում: Հաղորդում IX: Օ-Արօքսիացետալլիկոլթթուների ալկիլային
էսթերների սինթեզն ու հերբիցիդային հատկությունները 475

Ա. Լ. Մնջոյան, Ա. Ա. Լարյան, Հ. Ա. Ազարյան, Մ. Ա. Իրադյան—4-Ալոքսի-3-մե-
թիլբենզոյաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզը 483

Հ. Ա. Լարյան, Մ. Ա. Ազարյան, Հ. Շ. Արշակյան—Մի քանի 4-ալոքսի-կ 3-մեթիլ-
4-ալոքսիբենզիլ-բե- (Ց-քլորէթիլ)-ամինների սինթեզը 491

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XLIII:
Քլորմեթիլթեթերների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին
և սաացված ալոքսիքլորիդների մի քանի փոխաբերումները 499

Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ղ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղդանյան—Վինիլացետիլենի քիմիան:
Հաղորդում XLIV: Արոմատիկ կորեզի ալկիլումը գինեային գերբերիդներով և
քլորապիրտներով 507

Նամակ խմբազույթյանը 515

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>В. П. Петросян, А. В. Джанбзрянц</i> —Исследование диэлектрических потерь и проницаемости полихлоропрена	421
<i>В. П. Петросян, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, С. Г. Жамкочян</i> —Влияние структуры полихлоропрена на его диэлектрические свойства	429

Неорганическая и аналитическая химия

<i>М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян</i> —К взаимодействию водных растворов карбонатов калия и лития с метасиликатом кальция	437
<i>М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян</i> —Ионообменное отделение селена от теллура на катионите КУ-2. Сообщение II. Отделение селена от теллура в среде некоторых кислот-комплексобразователей	443

Органическая химия

<i>А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян</i> —Исследования в области аминов и аммониевых соединений. Сообщение XXIII. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β-цианэтильную группу	449
<i>С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Саакян</i> —Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXVI. Изучение циклической полимеризации дивинилицеталей под влиянием ионных катализаторов	455
<i>В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. А. Степанян</i> —Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение XII. β-Хлорэтиловые эфиры сульфокислот	461
<i>В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян</i> —К вопросу о направленности реакции омыления этиловых эфиров О-ацилгликолевых кислот	465
<i>В. В. Довлатян</i> —Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение VIII. К вопросу синтеза γ-хлоркротиловых эфиров арокси- и хлоруксусных кислот	471
<i>В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян</i> —Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение IX. Синтез и гербицидные свойства алкиловых эфиров О-ароксинацетилгликолевых кислот	475
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян</i> —Синтез некоторых аминоксифиров 4-алкокси-3-метилбензойных кислот	483
<i>А. А. Ароян, С. А. Саркисян, Р. Ш. Аршакян</i> —Синтез некоторых 4-алкокси- и 3-метил-4-алкоксибензил-бис-(β-хлорэтил)-аминов	491
<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян</i> —Химия винилацетилена. Сообщение XLIII. Присоединение хлорметилловых эфиров к эфирам винилацетиленовых спиртов и некоторые превращения полученных алкоксилоридов	499
<i>С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян</i> —Химия винилацетилена. Сообщение XLIV. Алкилирование ароматического ядра диеновыми ди-хлоридами и хлорспиртами	507
Письмо в редакцию	515