

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛА
В ПРОЦЕССЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ
ВЫШЕ КОМНАТНОЙ

Г. Л. ГРИГОРЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 16 X 1968

Изучена температурная зависимость накопления фенола. Определена эффективная энергия активации, равная примерно 3,8 ккал/моль. Исследована зависимость скорости накопления фенола от состава реагирующей смеси при двух интенсивностях света. С увеличением содержания бензола в реагирующей смеси выход фенола сначала растет, достигая максимального значения, а далее падает. Уменьшение скорости накопления фенола подчиняется закону

$$W = \frac{A}{B + C(RH)}$$

Рис. 6, библиографические ссылки 4.

В предыдущих работах [1, 2] по фотохимическому окислению бензола в газовой фазе кинетические закономерности накопления фенола изучались при комнатной температуре в статических условиях. В данной работе эти закономерности изучены при температурах, вплоть до 500°, в струевых условиях. Это позволило изучать кинетику накопления фенола при меньших временах контакта.

Методика эксперимента была такой же, что и в работах [1, 2], однако в данном случае реакция проводилась в коаксиальном реакторе, описанном в [3]. Продукты реакции выносились в оптическую кювету, которая ранее [2] служила одновременно и реактором. Последняя была пристроена к спектрофотометру СФ-4, с помощью которого следили за накоплением фенола. Реактор обогревался электрической печью и облучался изнутри ртутно-кварцевой лампой ПРК-7. Интенсивность света при этом была больше, чем в условиях работ [1, 2]. Изменение ее, как и в [1, 2], достигалось с помощью заранее колеброванных сеток.

Результаты опытов и их обсуждение

Температурная зависимость скорости накопления фенола изучалась при постоянных концентрациях бензола и кислорода. Соотношение бензола к кислороду в реагирующей смеси составляло 1:1 при общем давлении, равном 10 мм рт. ст., при 25°.

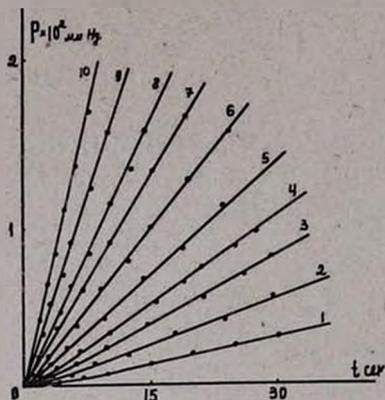


Рис. 1. Кинетические кривые накопления фенола при различных температурах, максимальной интенсивности света и соотношении $P_{C_6H_6} : P_{O_2} = 1:1$. 1 — 22; 2 — 55; 3 — 75; 4 — 95; 5 — 120; 6 — 150; 7 — 185; 8 — 205; 9 — 255; 10 — 300°.

На рисунке 1 приводятся кинетические кривые накопления фенола при различных температурах. Интенсивность света в этих опытах была максимальной. Как видно из приведенных данных, ускоряющийся характер накопления фенола, отмеченный в работе [2], в данном случае слабо выражен и почти отсутствует, по всей вероятности, из-за высокой интенсивности света. Вплоть до нескольких десятков секунд наблюдается линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта. Повышение температуры приводит к увеличению наклона кинетических кривых.

На рисунке 2 приводится построенная по наклонам прямолинейных участков кинетических кривых температурная зависимость скорости накопления фенола (кривая 1). Здесь же представлена ее логарифмическая анаморфоза (прямая 2). Определенная из наклона прямой энергия активации составляет примерно 3,8 ккал/моль. Этот результат хорошо согласуется с данными по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути окислению бензола [4].

Необходимо отметить, что кинетические закономерности накопления фенола в широком диапазоне изменения состава реагирующей смеси было трудно изучить в статических условиях [1, 2] из-за очень малых значений его выхода. Применение струевой методики позволяет получить более обширную информацию.

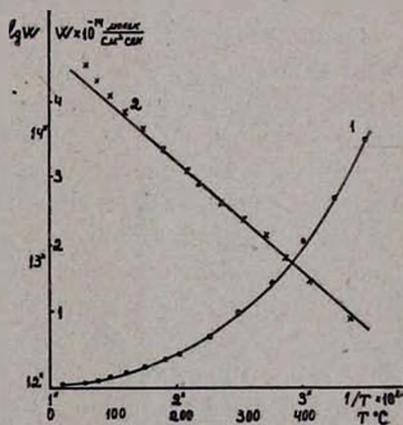


Рис. 2. Температурная зависимость скорости накопления фенола.

На рисунке 3 (кривые 1, 2 и 3) представлена зависимость скорости накопления фенола от парциального давления бензола при различных содержаниях кислорода при 300° и максимальной интенсивности света. Как видно, с увеличением содержания бензола в реагирующей смеси скорость накопления фенола во всех случаях сначала возрастает, достигая максимального значения, а затем падает. Из этих данных следует, что максимальное значение скорости зависит от концентрации кислорода в исходной смеси.

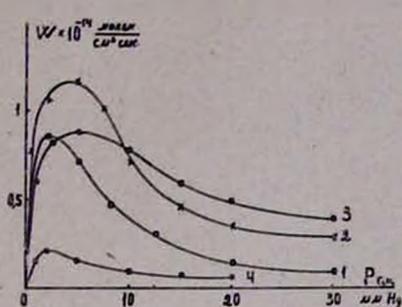


Рис. 3. Зависимости скорости накопления фенола от концентрации бензола при 300° , двух интенсивностях света (I) и различных постоянных концентрациях кислорода (в мм рт. ст.) в реагирующей смеси. 1 — $P_{O_2} = 0,2$ мм, интенсивность света I ; 2 — $P_{O_2} = 5$ мм, I ; 3 — $P_{O_2} = 40$ мм, I ; 4 — $P_{O_2} = 5$ мм, $0,1 I$.

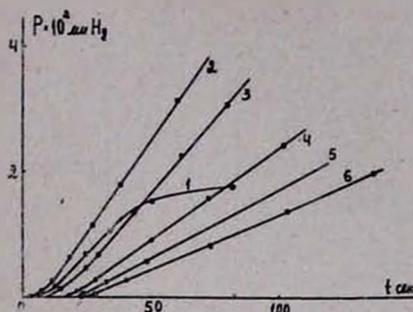


Рис. 4. Кинетические кривые накопления фенола при различных концентрациях бензола, постоянной концентрации кислорода ($P_{O_2} = 5$ мм рт. ст.), малой интенсивности света и 300° . 1 — $P_{C_6H_6} = 1$ мм рт. ст.; 2 — $P_{C_6H_6} = 2$ мм; 3 — $P_{C_6H_6} = 5$ мм; 4 — $P_{C_6H_6} = 10$ мм; 5 — $P_{C_6H_6} = 15$ мм; 6 — $P_{C_6H_6} = 20$ мм.

Кинетические закономерности накопления фенола изучались также при малых интенсивностях света. На рисунке 4 представлены кинетические кривые накопления фенола, полученные при 300° и интенсивности света в десять раз меньшей максимальной. Все опыты проводились при постоянном парциальном давлении кислорода ($P_{O_2} = 5$ мм рт. ст.) и различных содержаниях бензола. В этом случае кинетические кривые вначале имеют участки, на которых накопление фенола происходит с ускорением, а затем, как и при больших интенсивностях, наблюдается линейная зависимость его накопления от времени контакта. При малом содержании бензола в реагирующей смеси (кривая 1) наступает торможение накопления фенола. Аналогичные закономерности были получены и в статических условиях, но при гораздо меньших интенсивностях света [2]. Участок кинетической кривой, на котором накопление фенола происходит с ускорением, здесь определяется секундами, в то время как в условиях работы [2] это были минуты.

Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола, рассчитанная по прямолинейным участкам кинетических кривых, приведенных в работе [4], представлена на рисунке 3 (кривая 4). При

ее сравнении с аналогичными кривыми, полученными при большой интенсивности света, видно, что скорость накопления фенола одинаково зависит от концентрации бензола как при малых интенсивностях, так и при больших, только с той разницей, что при малых интенсивностях абсолютные значения скорости ниже. Факт уменьшения скорости накопления фенола при увеличении концентрации бензола был отмечен и при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении бензола [4]. Интересно, что кривая зависимости скорости накопления фенола от концентрации бензола после максимума, как и в работе [4], описывается уравнением

$$W = \frac{A}{B + C(RH)}$$

Изучалась также зависимость накопления фенола от концентрации кислорода при тех же двух интенсивностях света и температуре 300°.

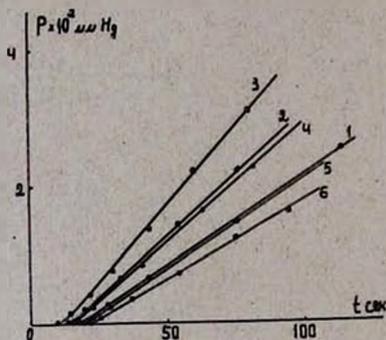


Рис. 5. Кинетические кривые накопления фенола при 300°, различных концентрациях кислорода и постоянном содержании бензола ($P_{C_6H_6} = 5$ мм рт. ст.). Интенсивность света 0,1 I. 1 — $P_{O_2} = 1$ мм; 2 — $P_{O_2} = 2$ мм; 3 — $P_{O_2} = 5$ мм; 4 — $P_{O_2} = 10$ мм; 5 — $P_{O_2} = 20$ мм; 6 — $P_{O_2} = 30$ мм.

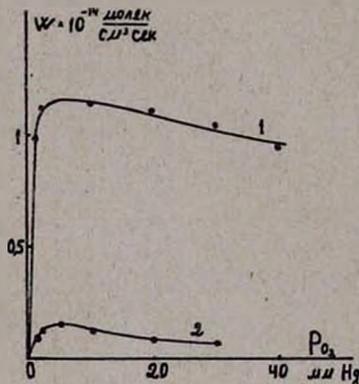


Рис. 6. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода при двух интенсивностях. 1 — I; 2 — 0,1 I. Температура 300°.

На рисунке 5 приводятся кинетические кривые, полученные при малой интенсивности света, различных исходных концентрациях кислорода и постоянной концентрации бензола. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода построена на рисунке 6 по прямолинейным участкам кинетических кривых для двух интенсивностей света (кривые 1 и 2). Из приведенных данных следует, что с изменением концентрации кислорода скорость накопления фенола вначале растет (особенно резко это происходит при большой интенсивности света), достигает максимума и далее уменьшается, но

уже не так резко, как это было в случае зависимости скорости накопления фенола от концентрации бензола (рис. 3).

Полученные в настоящей работе результаты в совокупности с результатами работ [1, 2, 4] выявляют необходимость постановки новых, более направленных исследований для установления природы столь необычных для фотохимического окисления углеводов кинетических закономерностей накопления промежуточного продукта.

ՄԵՆՅԱԿԱՅԻՆԷՑ ԱՎԵԼԻ ԲԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ԳԱՋ ՖԱՋՈՒՄ ԲԵՆՁՈՒԻ
ՅՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ԱՌԱՋԱՑՈՂ ՖԵՆՈԼԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել են 300° -ում բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայում առաջացող ֆենոլի կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները հարուցող ճառագայթների երկու տարբեր ինտենսիվությունների (I և $0,1 I$) և ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի տարբեր հարաբերությունների դեպքում: Ռեակցիայի ջերմաստիճանային կախումից հաշված էֆֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան $3,8$ կկալ/մոլ է: Ռեակցիայի արագության կախումը ելանյութերի կոնցենտրացիայից լուրջորինակ է՝ արագությունը մեծացնելիս ֆենոլի կուտակման արագությունը մեծանում է, ընդունում է մեծագույն արժեք և ապա հարաբերության հետագա մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 19, 140 (1966).
2. Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 956 (1967).
3. Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 14, 517 (1961).
4. Օ. Մ. Ուսաչյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 671 (1967).

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕКИСЬ—АМИННЫХ СИСТЕМ КАК ИНИЦИАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

III. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — ТРИЭТАНОЛАМИН

С. Л. МХИТАРЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 V 1967

При иницировании полимеризации винилацетата в концентрированном метанольном растворе системой перекись бензоила (ПБ)—триэтанолламин (ТЭА) в зависимости от соотношения концентраций компонентов инициатора изменяется вид зависимости скорости полимеризации от этих концентраций, т. е. изменяется механизм обрыва полимерных цепей. При $\frac{(A)_0}{(P)_0} < 1$ относительная скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню от произведения концентраций $(A)_0 \cdot (P)_0$, то есть имеет место преимущественно квадратичный обрыв полимерных цепей путем столкновения макрорадикалов. При $\frac{(A)_0}{(P)_0} > 1$ относительная скорость полимеризации является линейной функцией от произведения начальных концентраций компонентов инициатора $(A)_0 \cdot (P)_0$, т. е. имеет место изменение механизма обрыва цепей. Обрыв цепей осуществляется молекулами возникшего в ходе реакции ингибитора.

Рис. 4, библиографические ссылки 2.

В предыдущем сообщении этой серии [1] было показано, что при полимеризации винилацетата в концентрированном метанольном растворе иницированной системой ПБ—ТЭА при соотношении молярных концентраций $[ТЭА] : [ПБ] \geq 1$, полимеризация протекает с равномерной во времени скоростью. Кроме того, было показано, что продукты или один из продуктов взаимодействия ПБ с триэтанолламином является ингибитором полимеризации. Если, действительно, по ходу реакции между ПБ и ТЭА образуется ингибитор полимеризации, то следовало ожидать изменения вида зависимости скорости полимеризации от концентраций компонентов инициатора полимеризации. Этому вопросу и посвящена настоящая статья.

Экспериментальная часть

За ходом полимеризации во времени следили по убыли концентрации винилацетата. Определяли скорость полимеризации при постоянных начальных концентрациях одного из компонентов инициатора и варьировании начальной концентрации другого компонента.

Начальная концентрация мономера во всех опытах одна и та же (220 мл ВА и 63,3 мл метанола, что соответствует 80% вес. ВА и 20% вес. метанола). Температура полимеризации 57°.

На рисунке 1 приведен график зависимости скорости полимеризации (в стационарном периоде) в процентах за час от начальной концентрации перекиси бензоила при постоянной начальной концентрации триэтаноламина, равной 0,0176 моль/л. Как видно из графика, при преобладании количества амина над количеством перекиси скорость полимеризации является линейной функцией от начальной концентрации последней.

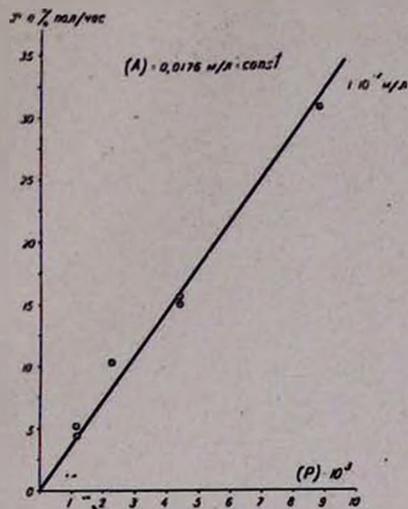


Рис. 1.

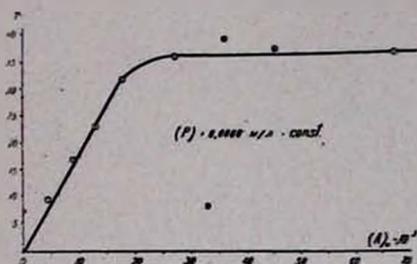


Рис. 2.

На рисунке 2 приведен график зависимости скорости полимеризации от начальной концентрации триэтаноламина при постоянной концентрации перекиси бензоила, равной 0,0088 моль/л. Эта зависимость имеет несколько сложный вид. При начальных концентрациях триэтаноламина, приближающихся к начальным концентрациям ПБ (0,0088), скорость полимеризации приближается к линейной функции от $(A)_0$. При $(A)_0$ больше 0,0176 моль/л скорость полимеризации становится независимой от начальной концентрации аминспирта. При равных, но переменных начальных концентрациях $(A)_0 = (P)_0$ (рис. 3), линейной функцией от произведения $(A)_0 \cdot (P)_0$ является скорость полимеризации (r) (кривая 1, рис. 3), но не квадрат скорости (r^2) (кривая 2, рис. 3).

На рисунке 4 изображена зависимость скорости полимеризации от произведения концентраций компонентов инициатора в том случае, когда начальная концентрация ПБ больше, чем начальная концентрация триэтаноламина, но отношение их постоянно: $\frac{(P)_0}{(A)_0} = \text{const} = 1,7$.

Как явствует из графика, в этом случае прямолинейной функцией от произведения $(A)_0 \cdot (P)_0$ является квадрат скорости полимеризации (кривая 1, рис. 4), а не сама скорость (кривая 2, рис. 4).

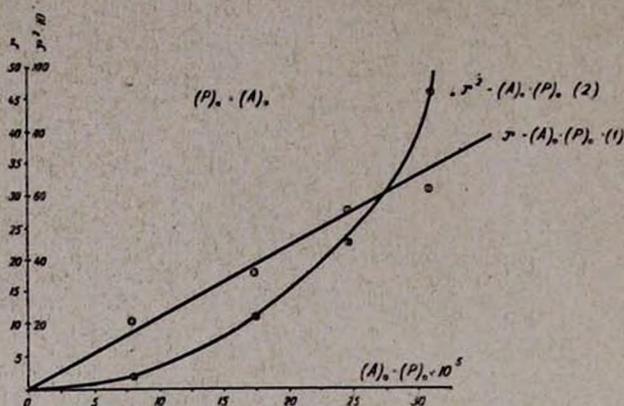


Рис. 3.

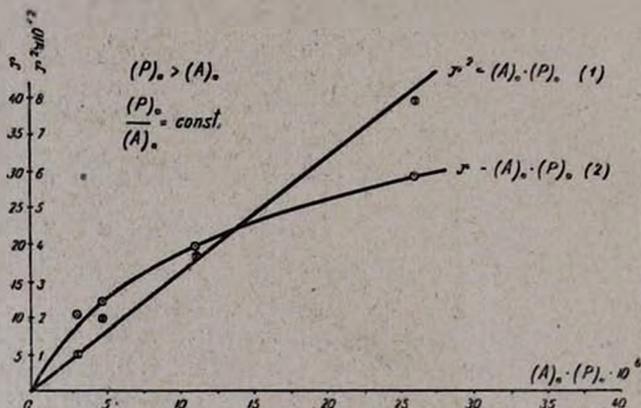


Рис. 4.

Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует, что при избытке перекиси над триэтаноломином имеется квадратичная зависимость от произведения концентраций компонентов инициатора, а при $(A)_0 = (P)_0$ — линейная зависимость. При большом избытке триэтаноломина над перекисью скорость полимеризации становится независимой от концентрации аминоспирта. В последнем случае, как было отмечено в предыдущем сообщении [1], предельная глубина полимеризации падает при повышении начальной концентрации триэтаноломина. Линейный обрыв реакционной цепи может быть осуществлен молекулой ингибитора, возникающего по ходу реакции между ПБ и триэтаноломином. Ингибитор может обрывать цепи как последней реакции (ПБ—ТЭА), так и реакции полимеризации (полимерные цепи). Как показало исследование кинетики реакции ПБ—триэтаноломин в различных растворителях (в отсутствии мономера), выполненное в нашей лаборатории, предельная глубина этой реакции не превышает 76—78%.

Обозначим молекулу возникающего ингибитора через Q . В стационарном периоде при обрыве полимеризационной цепи макрорадикалами путем их рекомбинации или диспропорционирования в простейшем случае стационарная концентрация свободных радикалов $n_{ст}$ выражается уравнением:

$$n_{ст} = \sqrt{\frac{k_i}{k_0} (A)_0 (P)_0}, \quad (1)$$

где $(A)_0$ и $(P)_0$ — начальные концентрации триэтанолamina и перекиси бензоила, соответственно, k_i — константа скорости иницирования, а k_0 — константа скорости обрыва.

При обрыве полимерных цепей молекулами ингибитора уравнение (1) переходит во (2)

$$n_{ст} = \frac{k_i}{k_0} \cdot \frac{(A)_0 (P)_0}{Q}. \quad (2)$$

В первом случае (при квадратичном обрыве цепи) для относительной скорости полимеризации получается выражение:

$$r^2 = k_p \frac{2k_i}{k_0} \cdot (A)_0 (P)_0. \quad (3)$$

а во втором (или линейном обрыве цепи) —

$$r = k_p \frac{k_i}{k_0} \frac{(A)_0 (P)_0}{(Q)}. \quad (4)$$

В (3) и (4) k_p — константа скорости роста цепи.

В наших опытах первый случай осуществляется при начальных концентрациях перекиси $(P)_0$ больших, чем начальные концентрации триэтанолamina, т. е. при $\frac{(A)_0}{(P)_0} < 1$. Это означает, что стационарная концентрация ингибитора чрезвычайно мала и квадратичный обрыв цепей макрорадикалами превалирует (и имеет место самоускорение при глубокой полимеризации) (см. рис. 4).

Второй случай осуществляется при $\frac{(A)_0}{(P)_0} \gg 1$ (см. рис. 1, 2 и, особенно, 3). В этом случае стационарная концентрация ингибитора (Q) настолько велика, что имеет место преимущественно линейный обрыв полимерных цепей путем столкновения макрорадикалов с молекулами ингибитора (и отсутствует самоускорение при глубокой полимеризации). Вывод уравнения зависимости стационарной концентрации ингибитора (Q) от концентраций компонентов пока невозможен, поскольку нам еще неизвестна природа ингибитора и механизм его образования и гибели. Однако, данные, изображенные на рисунке 2, подсказывают, что выражение это должно иметь вид:

$$(Q) = a + b(A)_0, \quad (5)$$

так как при таком виде и при больших значениях $(A)_0$ скорость полимеризации станет независимой от концентрации триэтанолamina (и предельная глубина полимеризации снизится вследствие повышения стационарной концентрации ингибитора (Q)).

ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՈՐՊԵՍ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ
ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. ՇՂՔԱՅԻ ՀԱՏՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԼԱՑԵՏԱՅԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ-ՏՐԻԷՔԱՆՈԼԱՄԻՆՈՎ ՀԱՐՈՒՑԵԼԻՍ

Ս. Լ. ՄԵԻՔԱՐՅԱՆ, Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի խիտ լուծույթներում վինիլացետատի պոլիմերացման արագության կախումը հարուցող սիստեմի՝ բենզոիլպերօքսիդի և տրիէթանոլամինի ելային կոնցենտրացիաներից: Ցույց է տրված, որ այդ կախման բնույթը փոփոխվում է $[A]_0/[P]_0$ հարաբերության փոփոխությանը զուգահեռ: Եթե $[A]_0/[P]_0 < 1$ պոլիմերման հարաբերական արագությունը ուղիղ համեմատական է $[(A)_0/(P)_0]^{1/2}$ մեծությանը, երբ $[A]_0/[P]_0 \gg 1$, ապա պոլիմերացման հարաբերական արագությունը ուղիղ համեմատական է $(A)_0/(P)_0$ արտադրյալին: Ենթադրվում է, որ հատման ակտին մասնակցում է պրոցեսի ընթացքում գոյացած ինչ որ մի նյութ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 375 (1968).

УДК 541.571.9+543.422.4+547.496.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ МЕТОДОМ ИКС

Л. В. ХАЖАКЯН и Т. Р. ОВСЕПЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 11 VII 1968

С целью изучения молекулярных ассоциаций нами исследованы некоторые трехзамещенные тиомочевины.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Известно, что для определения группы $C=S$ в зависимости от соседних радикалов пользуются или частотой 1125 см^{-1} (если рядом с серой нет азота), или же тремя областями поглощения: $1395-1570$, $1290-1420$ и $940-1140\text{ см}^{-1}$ (если связь $C=S$ сопряжена с азотом) [1].

Мекке указывает пять областей поглощения [как характерные полосы для тиопептидной группы [2]: валентные колебания $N-H$ 3400 , деформационные колебания $N-H$ $800-700$, амид I ($C=S$) 1100 , амид 2* 1550 , амид 3 ($N-C=S$) 1300 см^{-1} .

Трудность определения группы $C=S$ заключается в том, что валентные колебания этой группы не локализованы и сильно взаимодействуют с колебаниями $\nu(NH_2)$, $\nu(C-N)$ и $(N-C=S)$ [3].

Для идентификации исследуемых соединений мы пользовались четырьмя областями: валентные колебания $N-H$, амид I, амид 2, амид 3.

Изученные вещества приведены в таблице 1. Способы получения и их очистка описаны в [4]. Вещества изучены в виде суспензий в вазелиновом масле, в растворах четыреххлористого углерода, ацетона и ацетонитрила.

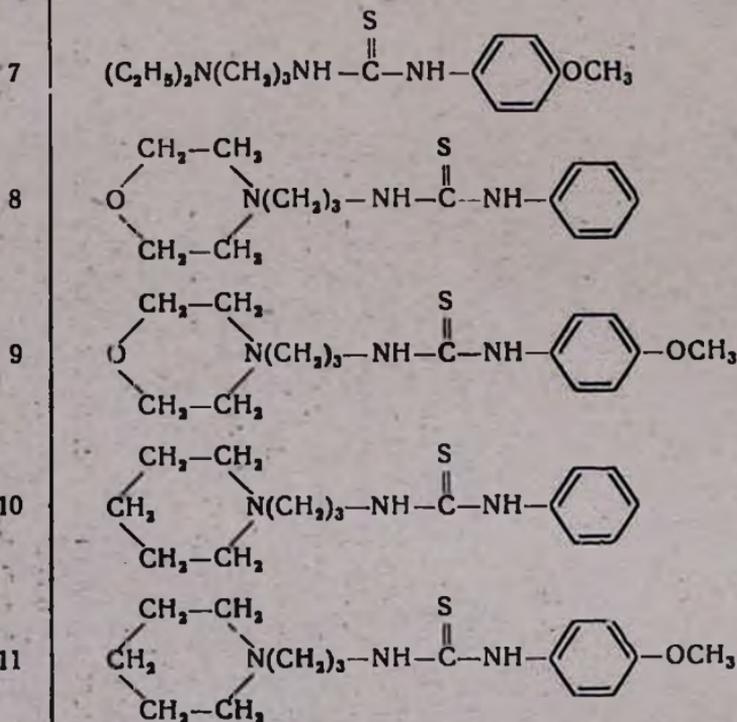
Образование тион-тиольной таутомерии исключается, так как в спектрах веществ поглощение в области $2500-2600\text{ см}^{-1}$ отсутствует.

Тиоамидные группы изучаемых веществ с одной стороны связаны с ароматическим ядром, с другой стороны—через насыщенную цепь с другими электронодонорными группами.

Как видно из таблицы 1, все исследуемые вещества в твердом состоянии находятся в ассоциированном виде, причем образуются два типа ассоциатов. Один из них образуется при *цис*-расположении групп $N-H$ и $C=S$, за счет $N-H$ одной молекулы и $C=S$ другой. Это

* Значение этой полосы точно не установлено.

№ соединения	Формула вещества	Растворитель						
		3	4	5	6	7	8	9
1		BM* CCl ₄	3420, 3400 3380	3360	3175 3180	1300 1310	1540 1540	1135 1132
2		BM CCl ₄	3425, 3400 3385	3363	3175 3180	1300 1310	1540	1135 1140
3		BM CCl ₄	3415, 3400 3380	3368	3185 3190	1300 1300	1540	1135 1130
4		BM CCl ₄	3430	3240	3170 3200	1300 1300	1540 1535	1130 1135
5		BM CCl ₄	3430	3240	3190 3200	1295 1300	1540 1540	1128
6		BM CCl ₄	3425	3240	3180 3200	1300 1300	1540 1540	1130



* ВМ — вазелиновое масло.

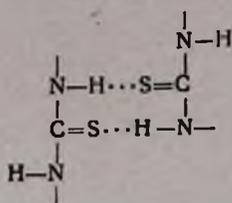
Продолжение таблицы

3	4	5	6	7	8	9
BM CCl ₄	3420	3240	3180 3200	1300 1300	1540	1135
BM CCl ₄	3410	3250	3180 3240	1300 1310	1540 1560	1125 1125
BM CCl ₄	3410	3240	3160 3240	1305 1300	1540 1550	1120 1120
BM CCl ₄	3412	3220	3175 3170	1300 1310	1540	1130 1135
BM CCl ₄	3415	3220	3160 3180	1310 1315	1540 1535	1135 1130

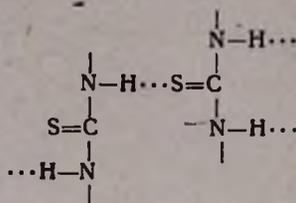
прочные образования по типу димеров (формула 1) с частотой поглощения связи N—H 3180 см^{-1} .

Такие ассоциации образуют все исследуемые вещества.

Формула 1



Формула 2



Второй тип ассоциаций образуется при *транс*-расположении N—H и C=S. Получаются цепочки (формула 2), частота поглощения связи N—H которых зависит от строения молекулы. Из данных таблицы видно, что исследуемые вещества располагаются по прочности межмолекулярных связей формулы 2 следующим образом (цифры указывают № соединений в таблице): 11—10—9—7—6—5—4—8—1—2—3.

Когда группа тиомочевины с обеих сторон связана с бензольными кольцами, как в веществах 1, 2, 3, связь N—H, находящаяся

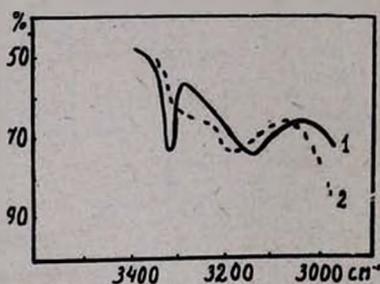


Рис. 1.

в *транс*-положении к C=S, поглощает в области $\sim 3360 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривая 1), а точное место этого поглощения зависит от алкоксильного радикала. Чем больше радикал, тем больше гипсохромный сдвиг, что является, по всей вероятности, результатом пространственного затруднения.

В веществах 4—11 межмолекулярные ассоциации, относящиеся

не к типу 1, имеют широкую полосу поглощения для связи N—H в области $\sim 3240 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой слабо выражена (рис. 1, кривая 2). Это значит, что, хотя прочность таких ассоциатов больше, чем у веществ 1, 2, 3, в кристаллах очень мало полимеров типа 2, и доминирующими являются димерные ассоциации типа 1.

В веществах 4—11 группа N—H, находящаяся в *транс*-расположении к связи C=S, участвует, наверно, и в образовании ассоциаций других типов, в частности, с третичным азотом, который отсутствует у веществ 1—3.

В спектрах 0,5 молярных растворов изучаемых соединений в четыреххлористом углероде частоты, характерные для полимерных цепочек, исчезают и появляется поглощение мономера, в области 3420 см^{-1} (рис. 2). В случае веществ 1, 2, 3 на основной полосе поглощения мономера появляются со стороны длинных волн два четких плеча 3400 и 3380 см^{-1} (рис. 3), которые с разбавлением не исчезают.

Если с разбавлением растворов частота, соответствующая ассоциациям, сразу исчезает, то поглощение, соответствующее димеру (3180 см^{-1}), остается неизменным. Дальнейшее разбавление приводит к уменьшению интенсивности пика 3180 см^{-1} , и лишь при концентрации $0,002 \text{ моль/л}$ димер распадается и остается мономер с сопутствующими ему плечами. С разбавлением увеличивается интенсивность пика 1130 см^{-1} , соответствующего связи $\text{C}=\text{S}$.

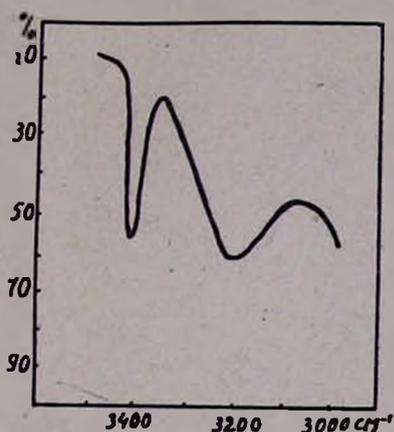


Рис. 2.

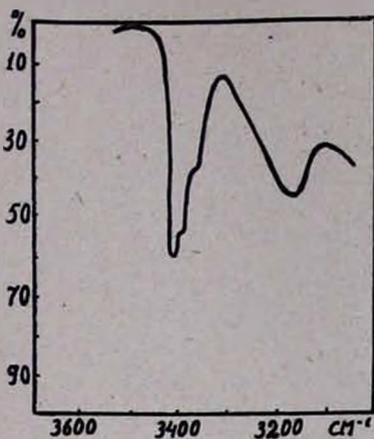


Рис. 3.

Такое увеличение наблюдается и в том случае, когда в растворе присутствует ацетонитрил или ацетон в эквимолекулярных количествах. Присутствие ацетона или ацетонитрила в растворе для веществ 4—11 намного расширяет поглощение 3260 см^{-1} , димерные же ассоциации не распадаются.

**ԹԻՍՄԻՋԱՆՅՈՒԹԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ
ՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՅԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ
ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԻՋՈՑՈՎ**

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՑԱՆ ԵՎ Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են մի շարք տեղակալված թիոմիզանյութերի (տեսադյուսակը) մոլեկուլային ասոցիացիաները բյուրեղային վիճակում և տետրաքլորածխածնի լուծույթում, ինֆրակարմիր սպեկտրալ անալիզի միջոցով: Պարզված է, որ ուսումնասիրված նյութերը բյուրեղային վիճակում առաջացնում են դիմերներ ի հաշիվ ցիս-դիտիան մեջ գտնվող $\text{C}=\text{S}$ և $\text{N}-\text{H}$ խմբերի. վերջինս ունի ուժեղ կլանում $\sim 3180 \text{ սմ}^{-1}$ տիրույթում: 1—3 նյութերի դեպքում $\text{C}=\text{S}$ -ի նկատմամբ տրանս- $\text{N}-\text{H}$ առաջացնում է պոլիմերային շղթաներ 3060 սմ^{-1} տիրույթի կլանումով: Այդ կլանման ճիշտ-

տեղը կախված է ալկոքսի ռադիկալից, որի մեծացման հետ միասին նկատվում է բատոքրոմային տեղաշարժ: 4—11 նյութերն առաջացնում են ասոցիացիաներ, որոնց մեջ մասնակցում է հավանորեն նաև երրորդային ազոտը: Թուլլ ասոցիացիաները լուծույթում հեշտույթյաժք քայքայվում են, առաջացնելով ազատ N—H 3420 սմ^{-1} տիրույթի կլանումով: Լուծույթում 1—3 նյութերն առաջացնում են ներմոլեկուլային ջրածնական կապ: Դիմերային ասոցիացիաները քայքայվում են միայն 0,002 մոլլ և ավելի նոսրացման դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Mann, Trans. Inst. Rubber Ind. 27, 232 (1951).
2. R. Meckz, R. Mecke, Ber., 89, 343 (1956).
3. C. N. R. Rao, R. Vena Katraghavan, Spectrochim. Acta, 18, 541 (1962).
4. Կ. Ս. Օվսեփյան, Ա. Ա. Արոյան, Արմ. քիմ. թ., 21, 696 (1968).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.316.4

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

М. Г. АВЕТЯН, Л. Л. НИКОГОСЯН и С. Г. МАЦОЯН

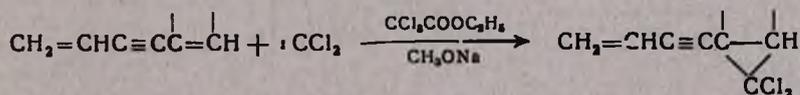
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 V 1968

Изучено присоединение дихлоркарбена к дивинилацетиленовым углеводородам. Установлено, что при эквимолекулярном соотношении компонентов дихлоркарбен избирательно присоединяется к замещенной двойной связи диенина без затрагивания тройной связи.

Исследована полимеризация полученных винилацетиленовых циклопропанов и показано, что реакция полимеризации протекает по цепному циклическому механизму. Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Как известно, карбены обладают сильно выраженными электрофильными свойствами и легко присоединяются к кратным связям [1]. С целью получения новых полимеризующихся винилацетиленовых соединений циклопропанового ряда нами изучена возможность присоединения дихлоркарбена к дивинилацетиленовым углеводородам [2]. Найдено, что при эквимольном соотношении компонентов (1:1) реакция направляется исключительно к замещенной двойной связи дивинилацетиленового углеводорода и дихлоркарбен избирательно присоединяется к двойной связи диенина без затрагивания тройной связи. Так, при взаимодействии 5-метилгексадиен-1,5-ина-3, 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 и 1-винилэтинилциклогексена-1 с этилтрихлорacetатом в присутствии метилата натрия в растворе гептана при 0–10° образуются соответствующие винилэтинилциклопропаны по схеме:



В аналогичных условиях диизопропенилацетилен образует продукт моноприсоединения. Попытки ввести в реакцию первый представитель диенинов — дивинилацетилен в принятых нами условиях оказались безуспешными вследствие большой склонности его к полимеризации.

Строение продуктов реакции дихлоркарбена с замещенными дивинилацетиленовыми углеводородами подтверждено химическими и спектроскопическими методами. Например, при окислении 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана перманганатом калия получена ожидаемая 1-метил-2,2-дихлорциклопропан-1-карбоновая кислота [3].

Изучение полимеризации полученных винилацетиленовых циклопропанов проводили в блоке в присутствии радикального инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

На рисунке 1 приведены кинетические кривые полимеризации изученных мономеров. Как видно из полученных данных, с уменьшением алкильных заместителей мономеров скорость полимеризации повышается, что можно объяснить пространственными затруднениями. Небольшая скорость полимеризации 1-метил-1-изопропенилэтинил-2,2-дихлорциклопропана объясняется сравнительно малой реакционной способностью изопропенилэтинильной группы по отношению к винилэтинильной группе.

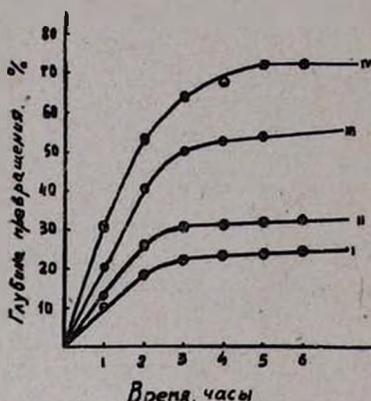


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в блоке при 80° в присутствии 0,5 мол. % ДАК: I — 1-метил-1-изопропенилэтинил-2,2-дихлорциклопропан; II — винилэтинил-7,7-дихлорноркарбан; III — 1,3-диметил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропан; IV — 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропан.

При определении порядка реакции полимеризации относительно мономера и инициатора на примере 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана (см. рис. 2а, б) оказалось, что общая скорость полимеризации, как и в случае обычных мономеров, пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора. В соответствии с указанной закономерностью из начальных стационарных скоростей (см. рис. 3а) этого мономера были вычислены эффективные константы скорости полимеризации при 70° , 75° и 80° , равные, соответственно, $2,46 \cdot 10^{-4}$, $4,11 \cdot 10^{-4}$ и $6,82 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек. Таким образом, энергия активации процесса полимеризации 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана в блоке, определенная графически (см. рис. 3б), составляет 24,03 ккал/моль.

Все полученные полимеры винилацетиленовых циклопропанов представляют собой белые плавкие порошки со сравнительно небольшими молекулярными весами, растворимые в хлорированных углеводородах, ацетоне, не растворимые в воде, метаноле. Значения температур размягчения (т. разм.), характеристической вязкости ($[\eta]$) и данные их спектроскопического исследования в области валентных колебаний двойной и тройной связей приведены в таблице.

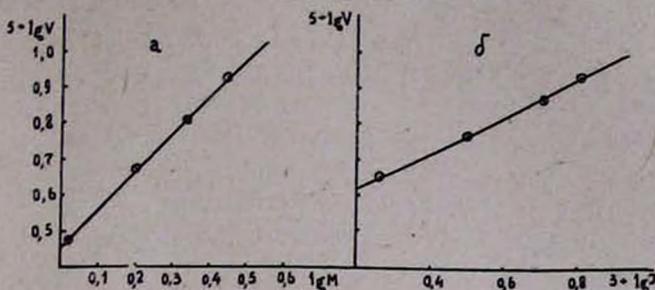


Рис. 2. а—Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации мономера ($\lg M$) в бензоле при 80° .

б—Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации ДАК ($\lg I$); 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана.

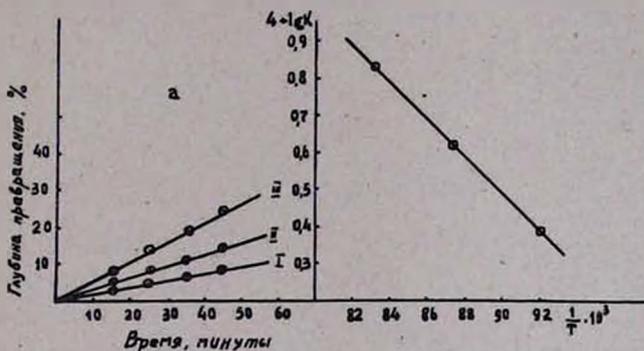


Рис. 3. а—Кинетика полимеризации в массе в присутствии 0,05 мол. % ДАК при: I — 70° ; II — 75° и III — 80° .

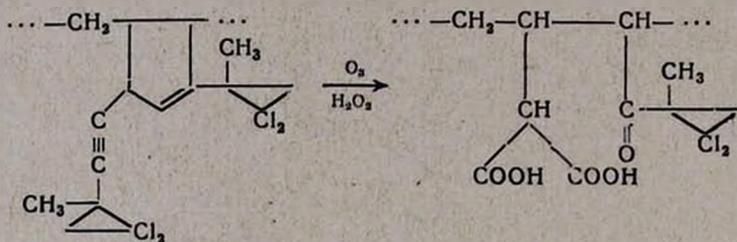
б—Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) 1-метил-2-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана от обратной абсолютной температуры ($1/T$).

Таблица

Некоторые свойства полимеров, полученных при полимеризации винилацетиленовых циклопропанов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°

Мономер	Т. разм. полимера, $^\circ\text{C}$	[η] полимера в CCl_4 при 20°	ИК спектры полимеров ($\nu, \text{см}^{-1}$)	
			($\text{C}=\text{C}$),	($\text{C}\equiv\text{C}$),
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	100—112	0,13	1650	2228
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)-\text{CHCH}_3$	—	0,11	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{C}$ (с циклопропаном)	155—167	0,08	1645	2233
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	89—104	0,06	—	—

В ИК спектрах полимеров, наряду с полосой поглощения двухзамещенной (несопряженной) тройной связи ($2228-2233\text{ см}^{-1}$), имеются полосы поглощения однозамещенной двойной связи циклопентеновых колец ($1645-1650\text{ см}^{-1}$), что подтверждает протекание полимеризации изученных мономеров по цепному циклическому механизму, предложенному для полимеризации винилацетиленовых карбинолов [4]. Как и следовало ожидать, при озонолизе полимера 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана со структурой, соответствующей указанному механизму полимеризации, была получена двухосновная поликислота типа малоновой, по схеме:



Экспериментальная часть

1-Метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропан. К 12,5 г метилата натрия при охлаждении ледяной водой добавили 18,4 г 5-метилгексадиен-1,5-ина-3 [5], растворенного в 160 мл сухого гептана. Реакционную смесь в среде азота перемешивали 15 минут, добавили 41,2 г этилового эфира трихлоруксусной кислоты и продолжали перемешивание еще 6 часов. На следующий день продукт реакции обработали 150 мл воды и экстрагировали 2—3 раза петролейным эфиром (т. кип. $60-70^\circ$). Экстракт высушили сульфатом магния и после отгонки растворителей остаток перегнали в вакууме. Выход 18 г (51,1%); т. кип. 53° при 4 мм; n_D^{20} 1,5140, d_4^{20} 1,1257. MR_D найдено 46,87, вычислено 44,15. Найдено %: Cl 40,73. $C_8H_8Cl_2$. Вычислено %: Cl 40,53. ИК спектр: ν 2194 ($C\equiv C$), 3040 см^{-1} ($CH=CH_2$).

1,3-Диметил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропан. Аналогично предыдущему опыту, из 12,5 г метилата натрия, 21,4 г 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 [5], растворенного в 160 мл сухого гептана, и 41,2 г этилового эфира трихлоруксусной кислоты получено 20 г (52,6%) продукта с т. кип. $63-64^\circ$ при 3 мм, n_D^{20} 1,5135, d_4^{20} 1,1056. MR_D найдено 51,47, вычислено 48,83. Найдено %: Cl 37,10. $C_9H_{10}Cl_2$. Вычислено %: Cl 37,48.

1-Винилэтинил-7,7-дихлорноркаран. Из 17,5 г метилата натрия, 36 г 1-винилэтинилциклогексена-1 [5], растворенного в 200 мл сухого гептана, и 55,5 г этилового эфира трихлоруксусной кислоты получено 27 г (46,5%) продукта с т. кип. $89-91^\circ$ при 1 мм, n_D^{20} 1,5483, d_4^{20} 1,1667. MR_D найдено 58,59, вычислено 55,86. Найдено %: Cl 32,40. $C_{11}H_{12}Cl_2$. Вычислено %: Cl 32,43.

1-Метил-1-изопропенилэтинил-2,2-дихлорциклопропан. Из 12,5 г диизопропилацетилена [5], растворенного в 100 мл сухого гептана, и 41,2 г этилового эфира трихлоруксусной кислоты получено 19,5 г (51,3%) вещества с т. кип. 50—51° при 2 мм, n_D^{20} 1,5025, d_4^{20} 1,0941. MR_D найдено 51,07, вычислено 48,83. Найдено %: Cl 37,45. $C_9H_{10}Cl_2$. Вычислено %: Cl 37,50.

Окисление 1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана. К смеси 10 г вещества, 2 г бикарбоната натрия, 100 мл ацетона и 2,5 мл воды при охлаждении ледяной водой по порциям добавили 42,2 г перманганата калия. Реакционную смесь перемешивали 6 часов и оставили на ночь. После удаления ацетона осадок подкислили разбавленной серной кислотой и бисульфатом натрия до обесцвечивания. Продукт окисления тщательно экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промыли раствором бикарбоната натрия. Раствор подкислили разбавленной соляной кислотой (1:1), экстрагировали эфиром и экстракт высушили сульфатом магния. Получено 5 г 1-метил-2,2-дихлорциклопропан-1-карбоновой кислоты с т. кип. 108° при 1 мм, т. пл. 60—61° (из пентана). Найдено %: Cl 41,87. $C_5H_6O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 41,95.

Полимеризация. Полимеризацию винилацетиленовых циклопропанов в массе или в бензольном растворе проводили в ампулах в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты. После введения компонентов ампулу перед запаиванием продували азотом и вакуумировали при охлаждении. Запаивные ампулы термостатировали при данной температуре в течение определенного времени. Образовавшиеся полимеры переосаждали из растворов в четыреххлористом углероде метанолом и сушили в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

Озонирование поли-1-метил-1-винилэтинил-2,2-дихлорциклопропана. Через раствор 2 г полимера в 50 мл очищенного четыреххлористого углерода при охлаждении до -5° пропускали в течение 6 часов озонированный кислород со скоростью 10 л/час (концентрация озона 3,5—4%). Затем раствор озонида перемешивали с 100 мл 10%-ной перекиси водорода при 75—80° в течение 8 часов. После удаления четыреххлористого углерода на водяной бане реакционную смесь обработали 3%-ным раствором поташа до полного растворения образовавшейся поликислоты. Свободную поликислоту выделили подкислением профильтрованного раствора солей разбавленной соляной кислотой (5%). Поликислоту повторно переосадили, тщательно промыли бидистиллятом и после сушки при 54° в вакууме (10 мм) до постоянного веса измельчили в порошок. Найдено %: Cl 23,95, кислотное число 261. $(C_{12}H_{12}O_5Cl_2)_n$. Вычислено %: Cl 24,06, кислотное число 271.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ԶԻՎԼՈՊՐՈՊԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Լ. Լ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նպատակ ունենալով ստանալ ցիկլոպրոպանի շարքի նոր պոլիմերացվող վինիլացետիլենալին միացութլուններ, ուսումնասիրված է դիքլորկարբենի միացումը դիվինիլացետիլենալին ածխաջրածիններին:

Գտնված է, որ կոմպոնենտների էկվիմոլեկուլային հարաբերության դեպքում ռեակցիան ընթանում է բացառապես դիվինիլացետիլենալին ածխաջրածնի տեղակալված կրկնակի կապի հաշվին և դիքլորկարբենն ընտրողաբար միանում է դիենինի կրկնակի կապին:

Այս կերպ դիքլորկարբենից և համապատասխան դիվինիլացետիլենալին ածխաջրածիններից ստացված են՝ 1-մեթիլ-2-վինիլէթինիլ-2,2-դիքլորցիկլոպրոպան, 1,3-դիմեթիլ-1-վինիլէթինիլ-2,2-դիքլորցիկլոպրոպան, 1-վինիլէթինիլ-7,7-դիքլորնորկարան և 1-մեթիլ-1-իզապրոպենիլէթինիլ-2,2-դիքլորցիկլոպրոպան:

Ուսումնասիրված են սինթեզված մոնոմերների պոլիմերացումը և ստացված պոլիմերների մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները: Ցույց է տրված, որ ստացված մոնոմերները վինիլացետիլենալին կարբինոլների նման պոլիմերանում են շղթայական ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Усп. хим., 27, 1361 (1968).
2. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацюян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 427 (1965).
3. M. Orchin, E. C. Herrick, J. Org. Chem., 24, 139 (1959).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Мормян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347 (1963).
5. И. Н. Назаров, Избранные труды, АН СССР, Москва, 1961, стр. 118.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

VII. МОНОАМИНО- И МОНОГИДРАЗИНОПРОИЗВОДНЫЕ
 2-МЕТИЛМЕРКАПТО-5-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ХЛОРИПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и Л. А. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 3 VII 1968

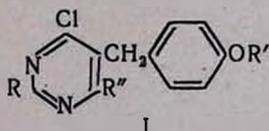
Действием вторичных аминов и гидразингидрата на 4,6-дихлорпроизводные 5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов синтезированы соответствующие моноамино- и моногидразинопиримидины, представляющие интерес для испытания канцеролитических и антивирусных свойств.

Табл. 3, библиографические ссылки 4.

Ранее [1] нами были исследованы реакции 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидины со вторичными аминами при 170°. Было выяснено, что в этих условиях оба атома хлора замещаются аминогруппами.

В литературе описаны случаи, при которых взаимодействие 2-меркапто- или 2-метилмеркапто-4,6-дихлорпиримидинов с аминами или гидроксилмином приводит к замене меркапто-групп на амино- или гидроксилминорадикалы [2]. Так, в патентной литературе [3] есть указание на то, что действием на 2-метилмеркапто-4-окси-5-замещенные пиримидины бутиламином в среде диоксана получают 2-бутиламинопиримидины. Аналогичные данные о введении в реакцию дихлорпиримидинов, содержащих во втором положении метилмеркапто-группу, с аминами не встречались.

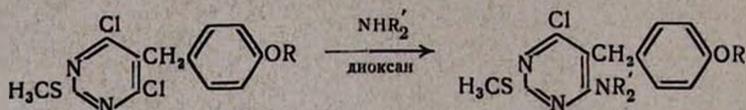
Поэтому было интересно исследовать взаимодействие 5-замещенных-2-метилмеркапто-4,6-дихлорпиримидинов с аминами и гидразином, а также проверить возможность замещения только одного атома хлора, что позволило бы синтезировать ряд пиримидинов с различными функциональными группами, могущих представлять интерес для исследования их антивирусной и противоопухолевой активности [4]. С этой целью нами получены некоторые производные пиримидина с общей формулой



R=SCH₃; R'=CH₃-*изо*-C₄H₉; R''=NHNH₂, NH₂, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂,

пиперидил-1, морфолил-4. R=H; R'=CH₃, C₂H₅; R''=NHNH₂.

Синтез соединений ($R = \text{SCH}_3$, $R' = \text{CH}_3$ —*изо*- C_4H_9 , $R'' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, пиперидил, морфолил) осуществлен действием вторичных аминов на 4,6-дихлорпроизводные соответствующих 5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов в среде диоксана в автоклаве при 120° .

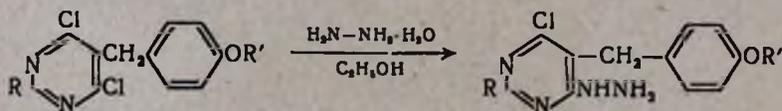


При этой реакции метилмерkapто-группа остается в неизменном виде. Об этом свидетельствуют данные элементарного анализа, а чистота и индивидуальность их проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия в системе диэтиловый эфир—петролейный эфир (1:2). Значения R_f приведены в таблицах 1 и 2.

С низкими выходами эти вещества получены также нагреванием на водяной бане или в автоклаве в среде этанола. 2-Метилмерkapто-4-хлор-6-амино-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины — белые кристаллические вещества с более низкими температурами плавления, чем соответствующие дихлорпроизводные.

Они не растворимы в бензоле, метаноле, растворимы в эфире, но труднее, чем диаминопроизводные. На воздухе цвет их постепенно меняется. Получить гидрохлориды этих соединений в кристаллическом виде не удалось.

Попытка синтезировать 4-хлор-6-амино-5-замещенные пиримидины (I, $R = \text{SCH}_3$, $R' = \text{CH}_3$ —*изо*- C_4H_9 ; $R'' = \text{NH}_2$) действием водного аммиака на дихлорпиримидины в среде диоксана не дала удовлетворительных результатов. Эту же реакцию мы проводили в среде этанола с 60—80% выходами. Наличие NH_2 группы проверено ИК спектроскопически. Введением 4,6-дихлорпиримидинов в реакцию с гидразингидратом в среде этанола синтезированы 4-хлор-6-гидразино-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины.



а) $R = \text{H}$; $R' = \text{CH}_3$, C_2H_5 .

б) $R = \text{SCH}_3$; $R' = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9 .

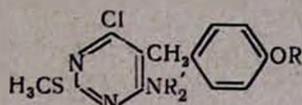
Гидразинопроизводные — белые или желтоватые кристаллические вещества.

Экспериментальная часть

2-Метилмерkapто-4-хлор-6-амино-5-(*n*-алкоксибензил)-пиримидины. Смесь 0,01 моля соответствующего дихлорпиримидина, 0,025 моля вторичного амина и 20 мл диоксана нагревают в автоклаве в течение 2—3 часов при 120° . После отгонки диоксана к остатку

приливают 70 мл воды, экстрагируют большим количеством эфира и высушивают над безводным сернокислым натрием. Отгоняют эфир, к остатку приливают метанол. Кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом, высушивают и перекристаллизовывают из метанола (табл. 1).

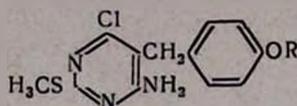
Таблица 1



R	NR ₂	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %				R ₁
					S		Cl		
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	N(CH ₃) ₂	78,1	80—81	C ₁₅ H ₁₈ N ₃ ClOS	10,10	9,88	10,60	10,95	0,42
CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	55,4	60—61	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ ClOS	8,91	9,10	9,88	10,08	0,64
CH ₃	пиперидил-1	69,0	81—82	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ ClOS	8,50	8,79	9,52	9,75	0,60
CH ₃	морфолил-4	72,2	92—93	C ₁₇ H ₂₀ N ₃ ClO ₂ S	8,58	8,74	9,32	9,70	0,22
C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	60,3	72—73	C ₁₈ H ₂₀ N ₃ ClOS	9,77	9,47	10,80	10,50	0,55
C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	50,9	88—89	C ₁₈ H ₂₄ N ₃ ClOS	8,60	8,74	9,30	9,70	0,63
C ₂ H ₅	пиперидил-1	71,4	96—97	C ₁₉ H ₂₄ N ₃ ClOS	8,70	8,46	9,66	9,39	0,67
C ₂ H ₅	морфолил-4	75,0	117—118	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ ClO ₂ S	8,52	8,42	9,70	9,34	0,27
C ₃ H ₇	N(CH ₃) ₂	60,1	72—74	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ ClOS	9,30	9,10	10,03	10,08	0,62
C ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	50,5	81—82	C ₁₉ H ₂₆ N ₃ ClOS	8,51	8,42	9,62	9,34	0,70
C ₃ H ₇	пиперидил-1	70,1	84—85	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ ClOS	8,40	8,16	8,87	9,00	0,72
C ₃ H ₇	морфолил-4	72,2	104—105	C ₁₉ H ₂₄ N ₃ ClO ₂ S	8,37	8,12	9,30	9,01	0,30
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	N(CH ₃) ₂	58,2	71—72	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ ClOS	9,04	9,10	10,38	10,08	0,65
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	55,4	64—66	C ₁₉ H ₂₆ N ₃ ClOS	8,69	8,42	9,45	9,34	0,70
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	пиперидил-1	66,9	82—83	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ ClOS	8,12	8,16	8,96	9,00	0,72
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	морфолил-4	52,9	85—86	C ₁₉ H ₂₄ N ₃ ClO ₂ S	7,92	8,12	9,10	9,01	0,22
C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	55,5	82—84	C ₁₈ H ₂₄ N ₃ ClOS	8,34	8,74	10,09	9,70	0,60
C ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	56,2	66—67	C ₂₀ H ₂₈ N ₃ ClOS	8,54	8,12	9,13	9,00	0,70
C ₄ H ₉	пиперидил-1	68,3	77—78	C ₂₁ H ₂₈ N ₃ ClOS	8,10	7,88	8,63	8,74	0,72
C ₄ H ₉	морфолил-4	50,1	87—88	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ ClO ₂ S	7,81	7,84	9,08	8,70	0,34
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	67,3	59—60	C ₁₈ H ₂₄ N ₃ ClOS	8,32	8,74	9,92	9,70	0,64
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	49,8	70—71	C ₂₀ H ₂₈ N ₃ ClOS	8,53	8,12	9,32	9,00	0,72
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	пиперидил-1	84,0	85—86	C ₂₁ H ₂₈ N ₃ ClOS	7,80	7,88	8,70	8,74	0,74
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	морфолил-4	55,8	82—83	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ ClO ₂ S	7,84	7,84	8,94	8,70	0,30

2-Метилмеркапто-4-хлор-6-амино-5-(*n*-алкоксibenзил)пиримидины. Смесь 0,01 моля дихлорпиримидина, 3 мл водного аммиака и 10 мл этанола нагревают в автоклаве в течение 2 часов при 100°. После отгонки спирта осаждаются кристаллы, которые промывают метанолом и перекристаллизовывают из метанола (табл. 2).

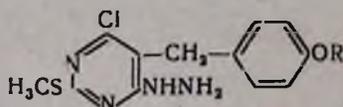
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %				R _f
				S		Cl		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	60,1	85—86	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ ClOS	10,50	10,84	11,93	12,00	0,67
C ₂ H ₅	80,5	100—101	C ₁₄ H ₁₆ N ₃ ClOS	10,12	10,34	11,60	11,45	0,75
C ₃ H ₇	69,4	140—141	C ₁₅ H ₁₈ N ₃ ClOS	9,85	9,89	11,40	10,96	0,73
изо-C ₃ H ₇	70,2	105—106	C ₁₅ H ₁₈ N ₃ ClOS	9,44	9,89	10,76	10,96	0,60
C ₄ H ₉	72,2	142—143	C ₁₆ H ₂₀ N ₃ ClOS	9,34	9,48	10,70	10,50	0,82
изо-C ₄ H ₉	71,6	139—140	C ₁₆ H ₂₀ N ₃ ClOS	9,32	9,48	10,23	10,50	0,74

2-Метилмеркапто - 4-хлор-6-гидразино-5-(п-алкоксибензил)пиримидины. К смеси 0,012 моля дихлорпроизводного пиримидина и 20 мл этанола прибавляют 2 мл 80%-ного гидразингидрата. Реакционную смесь нагревают в течение 1,5 часов. По мере охлаждения выпадают кристаллы, которые отфильтровывают, промывают этанолом, высушивают и перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 3).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				S		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	82,1	170—171	C ₁₃ H ₁₃ N ₄ ClOS	10,60	10,30	11,32	11,42
C ₂ H ₅	80,0	189—190	C ₁₄ H ₁₇ N ₄ ClOS	9,69	9,80	10,89	10,92
C ₃ H ₇	91,2	160—161	C ₁₅ H ₁₉ N ₄ ClOS	9,59	9,44	10,73	10,48
изо-C ₃ H ₇	92,3	162—163	C ₁₅ H ₁₉ N ₄ ClOS	9,77	9,44	10,21	10,48
C ₄ H ₉	89,4	138—139	C ₁₆ H ₂₁ N ₄ ClOS	8,80	9,06	9,60	10,06
изо-C ₄ H ₉	79,6	128—129	C ₁₆ H ₂₁ N ₄ ClOS	9,36	9,06	9,71	10,06

4-Хлор-6-гидразино-5-(п-алкоксибензил)пиримидины. Получены, аналогично предыдущему, из 0,012 моля дихлорпиримидина и 2 мл 80%-ного гидразингидрата в 20 мл этанола. Выход 4-хлор-6-гидразино-5-(п-метоксибензил)пиримидина 73,3%; т. пл. 147—148° (из абс. этанола). Найдено %: N 20,90; Cl 13,41. C₁₃H₁₃N₄ClO. Вычислено %:

N 21,17; Cl 13,40. Выход 4-хлор-6-гидразино-5-(*п*-этоксibenзил)пиримидина 75,40%; т. пл. 155—156° (из абс. этанола). Найдено %: N 19,80; Cl 12,94. C₁₃H₁₃N₄ClO. Вычислено %: N 20,10; Cl 12,73.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

2-Մեթիլմերկապտո-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)քլորպիրիմիդինների ՄՈՆՈԱՄԻՆԱ- ԵՎ ՄՈՆՈԶԻՐՈԱԶԻՆԱԱՍՏԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ ԵՎ Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում մենք ուսումնասիրել ենք ամինների հետ 2-մեթիլմերկապտո-4,6-դիքլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների ռեակցիան 170°-ում: Այդ պայմաններում քլորի 2 ատոմները տեղակալվում են ամինախմբերով:

Դրականության մեջ նկարագրված են դեպքեր, երբ ամինների կամ հիդրօքսիլամինի հետ 2-մերկապտո- կամ 2-մեթիլմերկապտո-4,6-դիօքսիպիրիմիդինների փոխազդման ժամանակ մերկապտո խումբը փոխարինվում է ամինախմբով: Երկրորդ դիրքում մեթիլմերկապտո խումբը պարունակող 4,6-դիքլորպիրիմիդինների և ամինների փոխազդման վերաբերյալ նման տվյալների չենք հանդիպել: Այս պատճառով հետաքրքիր էր ուսումնասիրել 5-տեղակալված-2-մեթիլմերկապտո-4,6-դիքլորպիրիմիդինների փոխազդումն ամինների և հիդրազինի հետ և միաժամանակ ստուգել քլորի միայն մեկ ատոմի տեղակալման հնարավորությունը, որը թույլ կտար ստանալ տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով մի շարք պիրիմիդիններ և ուսումնասիրել նրանց հակավիրուսային և հակառուցքային հատկությունները:

Այս նպատակով 2-մեթիլմերկապտո-4,6-դիքլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինները ավտոկլավում 120°-ում դիօքսանի միջավայրում ռեակցիայի մեջ ենք մտցրել երկրորդային ամինների հետ և ստացել համապատասխան 4-քլոր-6-տեղակալված ամինապիրիմիդիններ, ընդ որում 2-մեթիլմերկապտո խումբը մնացել է անփոփոխ: Նույն ռեակցիան ամոնիակի հետ կատարել ենք սպիրտի միջավայրում: 2-Մեթիլմերկապտո-4,6-դիքլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների և հիդրազին-հիդրատի փոխազդմամբ ստացել ենք 4-քլոր-6-հիդրազինաածանցյալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 341 (1969).
2. С. Janton, D. Shugar, Biochem. Biophys. Res. Commun, 18, 617 (1965); [С. А., 62, 10432с (1965)]; F. E. King, T. J. King, J. Chem. Soc., 726 (1947).
3. Швейцарский патент, 354,426 (1962); [С. А., 58, 3443е (1963)].
4. Z. Buděšinsky, F. Roubinek, E. Svátek, Coll., 30, 3730 (1965).

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ *o*-ХЛОРАЛКОКСИБЕНЗОЛОВ И
 СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ *бис*-(β -ХЛОРЭТИЛ)АМИНОВ

А. А. АРОЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и В. В. ЛЕДЯЕВ

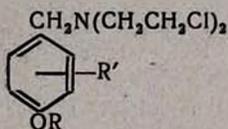
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 2 VII 1968

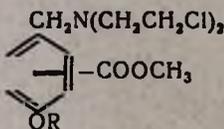
С целью изучения противоопухолевых свойств синтезирован ряд *N*-(3-хлор-4-алкоксibenзил)-*N*-*бис*-(β -хлорэтил)аминов. Проведена и изучена реакция хлорметилирования *o*-хлоралкоксibenзолов.

Табл. 4, библиограф. ссылки 5.

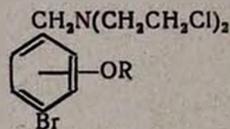
Биологическое испытание синтезированных ранее *бис*-(β -хлорэтил)аминов со структурой I, II, III показало, что многие из них проявляют канцеролитическую активность, причем отдельные представители задерживают рост саркомы 45 на 60–79%, а асцита Эрлиха — более чем на 95% [1].



I

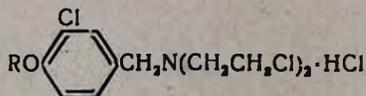


II



III

В настоящем сообщении описывается синтез бензил-*бис*-(β -хлорэтил)аминов, содержащих в ароматическом ядре алкоксильный радикал и хлор:



IV

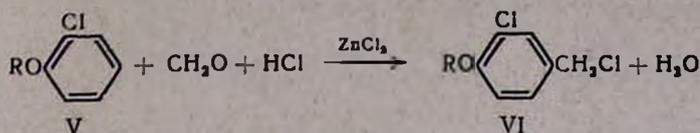
R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁.

В качестве исходных соединений мы применяли 3-хлор-4-алкоксibenзилхлориды. Синтез последних осуществлялся хлорметилированием *o*-хлоралкоксibenзолов.

В литературе описано хлорметилирование *п*-бромалкоксibenзолов [2], а также имеются данные относительно хлорметилирования *o*-хлоранизола [3]. Хлорметилирование последнего проведено нагреванием при 96° в водной среде с применением 40%-ного формалина и хлористого цинка. Для хлорметилирования *o*-хлоралкоксibenзолов нами сначала были применены условия хлорметилирования анизола, а затем и *п*-бутоксibenзола [4]. Проведенные опыты показали, что в первом случае — действием

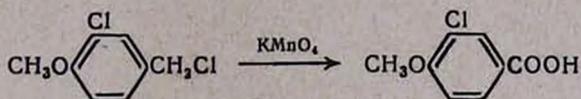
формалина и соляной кислоты в среде бензола—образуются только следы 3-хлор-4-метоксибензилхлорида, а при увеличении количества формалина, хлористого водорода и продолжительности реакции выход составляет 8,5—9%.

Удовлетворительные выходы (65—70%) *o*-метокси- и *o*-этоксипроизводных хлорбензола получались, когда хлорметилирование проводили в безводной среде с применением параформа и хлористого цинка.

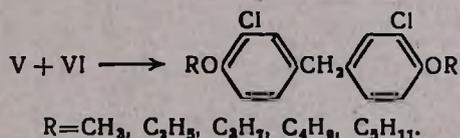


Однако с увеличением алкоксильного радикала выходы продуктов реакции понижаются. Увеличение количества параформа и хлористого цинка не привело к заметному увеличению выхода, а повышение температуры до 80—90° привело к увеличению высококипящей фракции. Выходы остальных гомологов относительно улучшились при увеличении количества параформа, уменьшении количества хлористого цинка и поддержании температуры реакции при 35—40°.

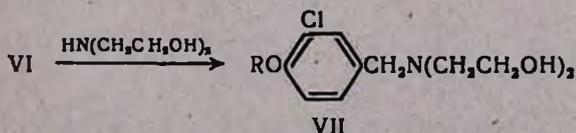
Положение хлорметильной группы в синтезированных соединениях установлено на примере 3-хлор-4-метоксибензилхлорида окислением в известную 3-хлор-4-метоксибензойную кислоту. При хлорметилировании *o*-алкоксibenзолов



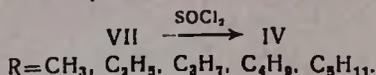
образуется также некоторое количество высококипящей фракции, состоящей из ди-(3-хлор-4-алкоксифенил)метана. Выходы этих соединений зависят от количества хлористого цинка и температуры реакции. Как показано ранее на примере хлорметилирования эфиров *o*-бромфенола, эти соединения образуются вследствие реакции, происходящей между образовавшимся хлорметилпроизводным и не вступившим в реакцию *o*-алкоксихлорбензолом.



Полученные 3-хлор-4-алкоксibenзилхлориды были введены в реакцию с диэтианоламином в среде безводного диоксана.



Эти соединения представляют собой густые желтоватые высококипящие жидкости. Взаимодействием их с хлористым тионилом были получены соответствующие производные бис-(β-хлорэтил)амин.



Чистота и индивидуальность полученных соединений подтверждена тонкослойной хроматографией на окиси алюминия II степени активности.

Экспериментальная часть

3-Хлор-4-алкоксибензилхлориды. Смесь 0,4 моля 2-алкокси-хлорбензола, 18 г (0,6 моля) параформа, 20 г безводного хлористого цинка и 150 мл сухого хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом и продолжают перемешивать еще 3—3,5 часа. Затем содержимое колбы 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают над серноокислым натрием и после отгонки хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Так были получены 4-метокси- и 4-этоксипроизводные, а при хлорметилировании 2-пропокси-, 2-бутокси- и 2-амилоксихлорбензолов было взято 0,4 моля 2-алкоксибензилхлорида, 0,65 моля параформа, 15 г безводного хлористого цинка, 150 мл сухого хлороформа, и температура реакции поддерживалась при 35—40°. Обработка проведена, как описано выше.

В случае метокси- и этоксипроизводных сначала перегоняется 3-хлор-4-алкоксибензилхлорид, а затем соответствующий ди-(3-бром-4-алкоксифенил)метан, в случае же остальных производных перед указанными фракциями перегоняется исходный 2-алкоксихлорбензол.

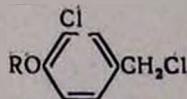
Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические свойства приведены в таблицах 1 и 2.

Окисление 3-хлор-4-метоксибензилхлорида. Смесь 2,9 г (0,015 моля) 3-хлор-4-метоксибензилхлорида, 1,5 г карбоната натрия и 50 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 минут. Затем небольшими порциями вносят 3,7 г тонкоизмельченного перманганата калия и продолжают нагревание еще 5—6 часов. Горячую реакционную смесь отсасывают и по охлаждению фильтрат подкисляют 20%-ным раствором соляной кислоты. Выход 2,6 г (92,9%). После перекристаллизации из уксусной кислоты полученный продукт плавится при 213—214°. 3-Хлор-4-метоксибензойная кислота, по литературным данным [5], плавится при 213°.

N-(3-Хлор-4-алкоксибензил) - N-бис-(β-оксиэтил)амины. Смесь 0,05 моля 3-хлор-4-алкоксибензилхлорида, 10,5 г (0,1 моля) диэтанол-амин и 50 мл диоксана нагревают при температуре 90—100° в течение 8 часов. Раствор диоксана сливают с образовавшегося хлоргидрата диэтанол-амин, отгоняют диоксан и остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические свойства приведены в таблице 3.

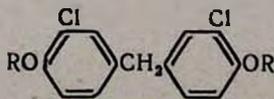
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %						R _f *
						найдено	вычислено	С		Н		Cl		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	70,5	130—131/3	C ₈ H ₉ Cl ₂ O	1,2897	1,5658	48,31	46,92	50,31	50,29	4,19	4,22	36,89	37,11	0,68
C ₂ H ₅	66,3	129—130/1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ O	1,2417	1,5543	52,96	51,54	52,36	52,70	5,11	4,92	34,21	34,57	0,74
C ₂ H ₇	31,5	158—160/3	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O	1,1951	1,5432	57,36	56,16	55,01	54,81	5,21	5,52	32,41	32,37	0,77
C ₄ H ₉	28,9	175—178/3	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ O	1,1954	1,5503	62,16	60,77	56,39	56,66	5,93	6,05	30,56	30,42	0,78
C ₈ H ₁₁	20,6	190—192/3	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ O	1,1483	1,5320	66,70	65,39	58,35	58,02	6,79	6,52	28,52	28,68	0,79

* Хроматограмма на пластинке с окисью алюминия II степени активности в системе эфир — петролейный эфир (1:1).

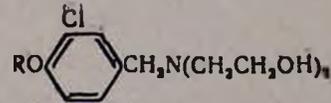
Таблица 2



R	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %						R _f
						найде- но	вычис- лено	С		Н		Cl		
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	—	78—79	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	—	—	—	—	60,32	60,62	4,50	4,75	23,80	23,85	0,70
C ₂ H ₅	216—218/1	66—67	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₂	—	—	—	—	62,58	62,77	5,47	5,59	21,52	21,80	0,76
C ₃ H ₇	228—230/1	—	C ₁₉ H ₂₂ Cl ₂ O ₂	1,1451	1,5485	98,14	95,76	64,41	64,59	6,18	6,28	20,37	20,05	0,85
C ₄ H ₉	240—241/1	—	C ₂₁ H ₂₆ Cl ₂ O ₂	1,1399	1,5558	107,51	105,00	66,36	66,12	7,15	6,88	18,30	18,60	0,88
C ₅ H ₁₁	252—253/1	—	C ₂₃ H ₃₀ Cl ₂ O ₂	1,1513	1,5468	112,76	114,23	67,19	67,48	7,11	7,30	17,47	17,30	0,89

* Хроматограмма на пластинке с окисью алюминия II степени активности в системе эфир — петролейный эфир (1:1).

Таблица 3



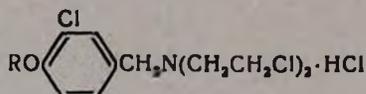
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %				R _f *
						найдено	вычислено	N		Cl		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	88,8	222—224/1	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₃	1,2599	1,5652	67,12	67,52	5,70	5,39	13,51	13,66	0,41
C ₂ H ₅	89,7	230—232/1	C ₁₃ H ₂₀ ClNO ₃	1,2032	1,5551	73,04	72,13	5,04	5,12	12,60	12,95	0,44
C ₃ H ₇	93,5	246—248/3	C ₁₄ H ₂₂ ClNO ₃	1,1631	1,5498	78,80	76,75	4,97	4,87	12,57	12,32	0,48
C ₄ H ₉	88,2	226—228/0,5	C ₁₅ H ₂₄ ClNO ₃	1,1637	1,5502	82,65	81,37	4,36	4,64	11,56	11,75	0,51
C ₈ H ₁₁	85,6	243—245/1	C ₁₈ H ₂₈ ClNO ₃	1,1210	1,5396	88,24	85,99	4,31	4,44	11,09	11,23	0,53

* Хроматограмма на пластинке с окисью алюминия II степени активности в системе эфир — метанол (40:1).

N-(3-Хлор-4-алкоксибензил) - *N*-бис(β-хлорэтил) амин. К раствору 0,05 моля 3-хлор-4-алкоксибензил-бис(β-оксиэтил)-амина в 50 мл сухого бензола при перемешивании и охлаждении прикапывают 23,8 г (0,2 моля) хлористого тионила. Продолжая перемешивание, смесь нагревают при 70—80° в течение 12 часов. После остывания до комнатной температуры из смеси при растирании выпадает обильный осадок. Фильтруют, дважды промывают безводным эфиром и перекристаллизовывают из этанола.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические свойства приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	91,5	134—135	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₄ NO	4,12	4,21	42,60	42,58
C ₂ H ₅	70,6	154—155	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₄ NO	4,18	4,04	40,73	40,86
C ₃ H ₇	96,2	109—110	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₄ NO	4,21	3,99	40,11	40,38
C ₄ H ₉	93,6	138—139	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₄ NO	3,93	3,84	38,50	38,84
C ₅ H ₁₁	90,7	120—121	C ₁₆ H ₂₅ Cl ₄ NO	3,74	3,69	37,16	37,41

0-ՔԼՈՐԱԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ
ԵՐԿ-(β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ) ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՉԱՐՅԱՆ, Ք. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋՅԱՆ Ե Վ. Վ. ԼԵԴՅԱԵՎ

Ա մ փ ն փ ու մ

Հակառուտըքային հատկությունների փորձարկման նպատակով սինթեզված են երկ-(β-քլորէթիլ)ամինի մի շարք ածանցյալներ, իբրև ելանյութեր օգտագործված են 3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլքլորիդները, Հետազոտված է վերջիններիս ստացման ռեակցիան 0-քլորբենզոլների քլորմեթիլման միջոցով անշուր միջավայրում պարաֆորմիլ, քլորաջրածնի և չոր ցինկի քլորիդի կիրառմամբ: Յուրյց է տրված, որ նշված պայմաններում մեթօքսի և էթօքսի ռադիկալ ունեցող ածանցյալներն ստացվում են բավարար ելքերով, իսկ ավելի բարձր ալկոքսի խմբերով միացությունների ելքերը համեմատաբար նվազում են: Ըստ երևույթին, ալկոքսի ռադիկալի մեծացումը դժվարացնում է բենզոլի օդակի մեջ քլորմեթիլ խմբի մուտքը: 3-Մեթիլ-4-ալկոքսիբենզիլքլորիդի և դիէթանոլամինի փոխազդմամբ ստացված են երկ-(β-օքսիէթիլ)ամինի համապատասխան ածանցյալներ: Վերջիններս թիոնիլքլորիդի հետ տաքացնելու ճանապարհով սինթեզված են *N*-(3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլ)-*N*-երկ-(β-քլորէթիլ)ամիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, С. А. Сарксян, Р. Ш. Аршакаян. Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 491 (1963); А. А. Ароян, С. А. Сарксян, Н. Х. Хачатрян, там же, 18, 390 (1965); А. А. Ароян, Б. Т. Гарибджанян, С. А. Сарксян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 20, 908 (1967).
2. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, 17, 532 (1964); 19, 226 (1966).
3. О. Нготатка, Вег., 75, 123 (1942).
4. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия), 36, 21 (1952); А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овселян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 275 (1960).
5. Bellst., 10, 176.

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХХIV. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЭТИНИЛ-2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-
 ТЕТРАГИДРОФУРАН-3-ОЛА

С. А. ВАРТАНЯН, Э. Л. АСОЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

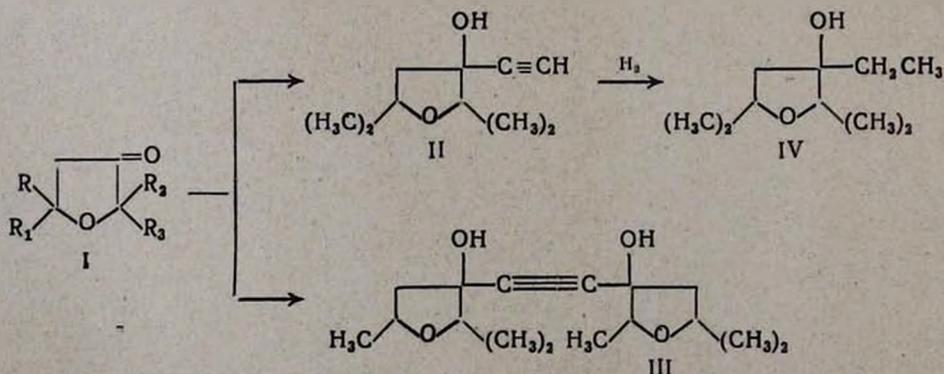
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 21 XII 1967

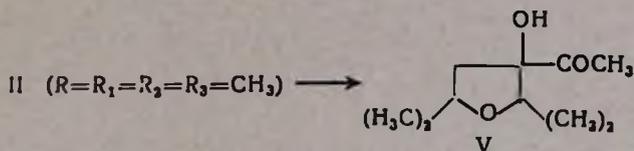
Синтезированы 3-этинилтетрагидрофуран-3-олы (II). Изучены дегидратация и гидратация 3-этинил-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ола (II). Карбинол (II, R=R₁=R₂=R₃=CH₃) и енин (IX) конденсированы с ацетоном и изучены превращения полученных соединений (IV, XI). Взаимодействием этиламина и сероводорода с дивинилкетон (XIII) синтезированы соответствующий 4-пиперидон (XIV) и тиопиридон (IV). Синтезированные непредельные соединения прогидрированы.

Библ. ссылок 5.

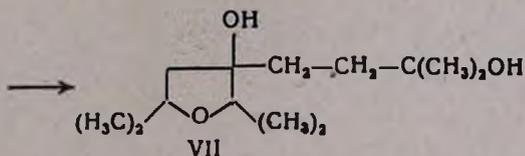
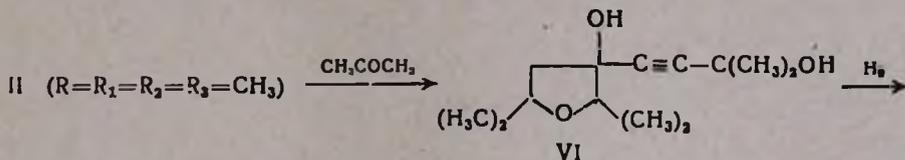
В предыдущих работах был описан способ получения винилацетиленовых спиртов, где винильная группа находилась в шестичленном гетероциклическом кольце [1, 2]. Продолжая исследования по синтезу винилацетиленовых спиртов, в настоящей работе мы поставили себе целью осуществить синтез таких карбинолов, в которых винильная группа находилась бы в тетраметилдигидрофурановом кольце. Изомеризация таких карбинолов даст возможность синтезировать неизвестные дивинилкетоны, из которых можно получить новые бициклические соединения. Синтез ацетиленовых спиртов (II) осуществлен взаимодействием магнийбромацетилена с фураноном (I) при температуре 20–30°. Этим методом синтезированы несколько ацетиленовых тетрагидрофуранолов (II).



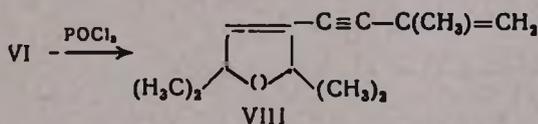
Следует отметить, что при взаимодействии 2,2,5-триметилтетрагидрофуран-3-она (I) с реактивом Июича, наряду с этинилкарбинолом получен также соответствующий гликоль (III). При гидрировании ацетиленового фуранола (II $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) с Pt-катализатором поглощаются 2 молекулы водорода и образуется 2,2,5,5-тетраметил-3-этилтетрагидрофуран-3-ол (IV). Последний был получен также взаимодействием этилмагнийбромида с фураноном (I, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$). При гидратации фуранола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в растворе 40%-ного метанола, подкисленного серной кислотой, в присутствии сернокислой ртути получается 2,2,5,5-тетраметил-3-ацетилтетрагидрофуран-3-ол. Строение α -кетола (V) доказано спектроскопически. В ИК спектре обнаружены характерные полосы карбонильной (1715 см^{-1}) и гидроксильной ($3350\text{—}3400\text{ см}^{-1}$) групп.



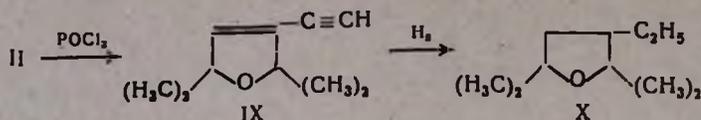
Конденсацией 2,2,5,5-тетраметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ола (II) с ацетоном получен гликоль (VI), гидрирование которого приводит к соответствующему предельному гликолю (VII).



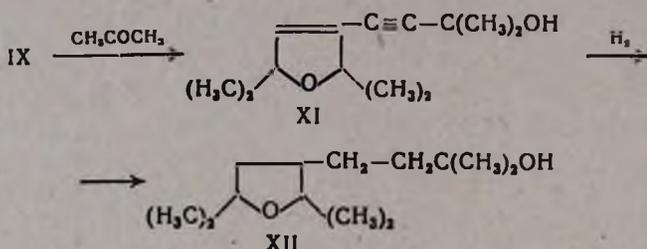
При дегидратации диола (VI) с помощью хлорокиси фосфора в растворе пиридина образуется 2,2,5,5-тетраметил- $\Delta^{3,4}$ -дигидрофуранил-3-изопропенилацетилен (VIII) [3].



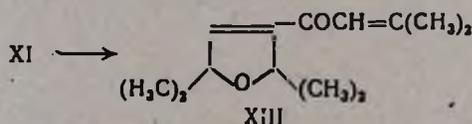
Фуранол (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в вышеуказанных условиях дегидратируется в 2,2,5,5-тетраметил- $\Delta^{3,4}$ -дигидрофуранилацетилен (IX), гидрированием которого получен 2,2,5,5-тетраметил-3-этилтетрагидрофуран (X)



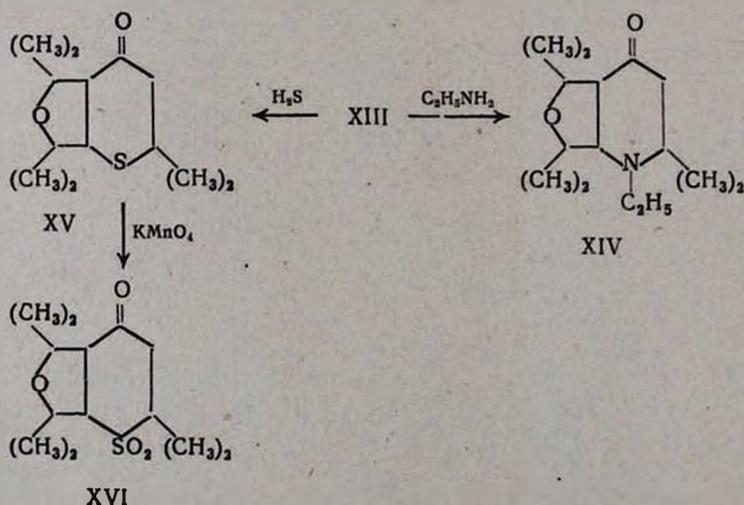
Конденсация енина (IX) с ацетоном по методу Фаворского приводит к получению ожидаемого карбинола (XI). При гидрировании последнего поглощаются 3 молекулы водорода и получается соответствующий предельный карбинол (XII).



Под влиянием сернистой ртути в растворе 7%-ной серной кислоты карбинол (XI) подвергается изомеризации с образованием дивинилкетона (XIII) [3].



При взаимодействии дивинилкетона (XIII) с водным раствором этиламина получен N'-этилпиперидон (XIV) в виде двух изомеров. В растворе сероводорода, подкисленном серной кислотой, из дивинилкетона (XIII) получен тетрагидропиранон (XV), окислением которого с помощью марганцевокислого калия получен сульфон (XVI).



Экспериментальная часть

2,2,5,5-Тетраметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ол (II). Через раствор Гриньяра, приготовленный из 24 г магниевых стружек, 110 г бромистого этила и 700 мл абсолютного эфира, при охлаждении до -10° пропущен ацетилен в течение 20 часов. Затем при температуре $20-25^{\circ}$ по каплям прибавлено 60 г 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ола в течение 8 часов. Реакционная смесь оставлена на ночь, после чего охлаждена и гидролизована 18%-ной соляной кислотой. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления эфира перегнано 26 г исходного фуранона. Остаток закристаллизовался. Получено 36 г (89,5% в расчете на прореагировавший исходный фуранон) фуранола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$); т. пл. 90° (из петролейного эфира). Найдено %: С 71,68; Н 9,37. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 71,42; Н 9,52.

2,2,5-Триметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ол (II, $R=H, R_1=R_2=R_3=CH_3$). Аналогично вышеописанному, из 26 г фуранона (I, $R=H, R_1=R_2=R_3=CH_3$) получено 13 г (42,2%) фуранола (II); т. кип. $78^{\circ}/10$ мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9791. MR_D найдено 43,08, вычислено 43,41. Найдено %: С 69,09; Н 9,47. $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: С 69,48; Н 9,49. Одновременно получено 7,6 г диола (III). Т. пл. 215° (из спирта). Найдено %: С 67,66; Н 9,24. $C_{16}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 68,08; Н 9,22.

2-Метил-5,5-пентаметилен-3-этинилтетрагидрофуран-3-ол. Описанным методом из 6,5 г 2-метил-5,5-пентаметилентетрагидрофуранидона-3 получено 2,1 г (26,7%) фуранола (II, R и R_1 =пентаметилен, $R_2=H, R_3=CH_3$). Т. пл. $192-194^{\circ}$ (из бензола). Найдено %: С 73,52; Н 9,17. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 73,23; Н 9,28.

2,2,5,5-Тетраметил-4-этилтетрагидрофуран-3-ол (IV). 2,3 г перекристаллизованного карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в 10 мл спирта гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглощено 0,60 л вместо рассчитанных 0,65 л. Получено 1,4 г (59,5%) этилфуран-3-ола (IV). Т. кип. $72^{\circ}/11$ мм, n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9411. MR_D найдено 49,29, вычислено 49,35. Найдено %: С 69,46; Н 11,48. $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 69,76; О 11,62.

Гидратация 2,2,5,5-тетраметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Смесь 4 г карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в 16 мл 40%-ного метанола, содержащая 0,05 г пирогаллола, две капли серной кислоты и 1,5 г сернокислой ртути, перемешивалась при $70-75^{\circ}$ в течение 6 часов. После перегонки основной части метанола реакционная масса экстрагирована эфиром, нейтрализована раствором поташа, промыта водой и высушена над сульфатом магния. После перегонки эфира получено 2,4 г (54,32%) α -кетола (V); т. кип. $79-80^{\circ}/1$ мм; т. пл. $59-60^{\circ}$ (из петролейного эфира). Найдено %: С 64,49; Н 9,83. $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 64,51; Н 9,67. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 110° (из спирта). Найдено %: N 15,60. $C_{16}H_{22}N_4O_6$. Вычислено %: N 15,30.

Конденсация 2,2,5,5-тетраметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ола с ацетоном. Из 12 г магниевых стружек, 60 г бромистого этила и 150 мл абсолютного эфира приготовлен реактив Гриньяра. На следующий день при комнатной температуре прибавлено по каплям 40 г этинилкарбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$), растворенного в 100 мл абсолютного эфира. Содержимое колбы перемешивалось пять часов при кипении эфира. На следующий день прибавлено по каплям 35 г ацетона при 17—23° в течение 3 часов. Смесь оставлена на ночь, после чего охлаждена и гидролизована 200 мл 12%-ной соляной кислоты. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен над сульфатом магния. После удаления эфира перегнано диола (VI) 30 г (55,7%); т. кип. 143°/5 мм, в виде густой массы, которая на следующий день закристаллизовалась. Т. пл. 105° (из петролейного эфира. Найдено %: С 69,20; Н 9,92. $C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 69,02; Н 9,73.

Гидрирование диола (VI). 2 г перекристаллизованного диола (VI) в 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглощено 0,45 л вместо 0,42 л. Получено 1,5 г (73,7%) предельного диола (VII). Т. пл. 97° (из *n*-октана). Найдено %: С 68,16; Н 11,16. $C_{13}H_{26}O_3$. Вычислено %: С 67,82; Н 11,30.

Дегидратация диола (VI). К смеси 4 г диола (VI) и 5 мл пиридина по каплям прибавлено 2 мл хлорокиси фосфора, растворенной в 2 мл пиридина, с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 110°. Реакционная смесь нагрета при 110° в течение 1,5 часа, затем охлаждена до комнатной температуры, после чего в нее погружены куски льда и пиридин нейтрализован 50%-ной (30 мл) серной кислотой. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, экстракт нейтрализован содой и высушен сульфатом магния. После перегонки получено 1,8 г (54,5%) 2,2,5,5-тетраметил- $\Delta^{3,4}$ -дигидрофуранилизопропенилацетилен (VIII). Т. кип. 74—75°/5 мм; n_D^{20} 1,4920, что совпадает с литературными данными [3].

Дегидратация 2,2,5,5-тетраметил-3-этинил-тетрагидрофуран-3-ола. Вышеуказанным методом из 10 г карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) получено 3,5 г (65,4%) енина (IX). Т. кип. 45—46°/12 мм; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 0,8730. M_{RD} найдено 46,17, вычислено 45,35. Найдено %: С 79,76; Н 9,58. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 9,33. Обратно выделено 4 г карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) с т. пл. 90° (из петролейного эфира).

Гидрирование енина (IX). 3 г свежеперегнанного енина (IX), 10 мл этанола гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглощено 1,50 л вместо 1,44 л. Получено 2 г (64,1%) 2,2,5,5-тетраметил-3-этилтетрагидрофурана (X). Т. кип. 42°/12 мм; n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,8535. M_{RD} найдено 47,50, вычислено 47,82. Найдено %: С 76,75; Н 12,88. $C_{10}H_{20}O$. Вычислено %: С 76,92; Н 12,82.

Конденсация енина (IX) с ацетоном. В колбу помещалось 9 г едкого кали, 20 мл абсолютного эфира и при интенсивном перемешивании

вании добавлялось по каплям 17 г енина (IX) при 0—2°. При комнатной температуре смесь перемешивалась 2 часа, после чего медленно нагревалась при кипении эфира в течение часа, охлаждалась и при —8° добавлялась по каплям 15 г ацетона. Смесь оставлялась на ночь. После обычной обработки получено: I фракция—2,5 г непрореагировавшего енина (IX), т. кип. 40—42°/10 мм. n_D^{20} 1,4510; II фракция—17 г (84,5%) карбинола (XI), т. кип. 99—100°/1 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9535. MR_D найдено 61,97, вычислено 60,73. Найдено %: С 74,75; Н 9,60. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61.

Гидрирование карбинола (XI). 2, 5 г свежеперегнанного карбинола (XI) в 15 мл этиола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,90 л вместо 0,86 л. Получено 1,3 г (50,5%) предельного карбинола (XII). Т. кип. 67—68°/7 мм; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9120. MR_D найдено 63,27; вычислено 63,20. Найдено %: С 73,02; Н 12,02. $C_{13}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 72,89; Н 12,14.

Изомеризация карбинола (XI). Смесь 2,5 г карбинола (XI), 10 мл 7%-ной серной кислоты, 0,05 г пирогаллола и 0,5 г сернокислой ртути перемешивалась при 80° в течение 7 часов. Продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. Получено 1,8 г (81,8%) дивинилкетона (XIII). Т. кип. 87—89°/3 мм, n_D^{20} 1,4750; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 175—176° (из спирта) [3]. Обратно перегонялось 0,3 г карбинола (XI) с т. кип. 96—98°/3 мм, n_D^{20} 1,4820.

Взаимодействие этиламина с дивинилкетонам (XIII). Смесь 15 г чистого кетона (XIII), 35 мг 25%-ного водного раствора этиламина, 10 мл этилового спирта и 0,005 г пирогаллола нагревалась при 80—85° в течение 25 часов. Обработана обычным методом. Получено 5,2 г смеси продукта. При вторичной перегонке выделены:

I. Фракция 1,3 г (24,6%) представляет собой N-этилпиперидон (XIV). Т. кип. 71—72°/3 мм, n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,9160. MR_D найдено 76,50, вычислено 72,66. Найдено %: N 6,04. $C_{15}H_{27}NO_2$. Вычислено %: N 5,53; 2,4-динитрофенилгидразон; т. пл. 178° (из спирта); найдено %: N 16,27. $C_{21}H_{30}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,16. Т. пл. пикрата 114° (из спирта). Найдено %: N 11,50. $C_{21}H_{30}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,61.

II. Фракция 0,8 г (27,4%) представляет собой смесь двух изомеров; т. кип. 75—95°/3 мм; d_4^{20} 1,4690.

III. Фракция 2,5 г (48,0%) представляет другой изомер N-этилпиперидона (XIV). Т. кип. 98—100°/3 мм. n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 0,9252. MR_D найдено 76,71. Найдено %: N 5,93. 2,4-Динитрофенилгидразон; т. пл. 156—158° (из спирта). Найдено %: N 16,45, т. пл. пикрата 119° (из спирта); найдено %: N 11,55.

Из нейтрального экстракта перегнано 4,5 г исходного кетона (XIII). Т. кип. 87—90°/3 мм; n_D^{20} 1,4740.

Взаимодействие сероводорода с дивинилкетонам (XII). 4,7 г дивинилкетона (XIII) в 86 мл 9%-ного раствора сероводорода и 7 г

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

V. СИНТЕЗ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 3-ВИНИЛПИРАЗОЛИНОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. Х. МАХМУДЯН и С. Г. МАЦОЯН

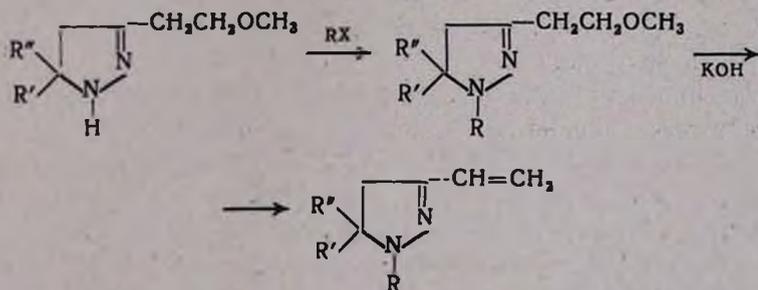
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 I 1969

Изучена реакция алкилирования ранее синтезированных 3-(β-метоксиэтил)-5,5-диалкилпиразолинов и показана возможность получения алкилзамещенных 3-винилпиразолинов путем щелочного отщепления метанола от продуктов алкилирования.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Ранее нами была показана возможность синтеза 4-винилпиразолинов путем расщепления 3-(β-метоксиэтил)пиразолинов в присутствии каталитических количеств щелочи [1]. С целью получения N-алкилзамещенных 3-винилпиразолинов в настоящей работе изучена реакция алкилирования ранее синтезированных 3-(β-метоксиэтил)-5,5-диалкилпиразолинов [2] и отщепления метанола от образующихся 1,5,5-триалкил-3-(β-метоксиэтил)пиразолинов по схеме:



Алкилирование 5,5-диметил- и 5,5-метилэтил-3-(β-метоксиэтил)пиразолинов проводили с помощью йодистого метила, бромистого этила, бромистого пропила, бромистого бутила и хлористого бензила в присутствии поташа. N-Метил-3-(β-метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолин получен также методом циклизации—взаимодействием метилгидразина с 1-метокси-5-метил-4-гексеноном-3.

Вторая стадия синтеза — отщепление метанола от N-алкилзамещенных пиразолинов, по сравнению с незамещенными у азота аналогами, протекает гладко, без осмоления, очевидно, из-за отсутствия возможности миграционной полимеризации в условиях щелочного рас-

щепления. С удлинением N-алкильного заместителя способность β -отщепления понижается и при этом требуются более жесткие условия (нагревание при 170°).

Все полученные N-алкил-3-винилпиразолины представляют собой желтоватые жидкости с характерным пиридиноподобным запахом; экзальтация молекулярных рефракций лежит в пределах 2,3—2,8*. В ИК спектрах N-алкил-3-винилпиразолинов при полном отсутствии поглощения в области N—H группы обнаружены сильные полосы поглощения при 1570 и 1620 см^{-1} , которые приписываются, соответственно, валентным колебаниям C=N связи пиразолинового кольца и C=C связи сопряженной винильной группы. При попытке получить кристаллические производные (гидрохлорид, пикрат) 3-винилпиразолинов даже в сухом эфире выпадали некристаллизующиеся масла. Синтезированные N-алкилзамещенные 3-винилпиразолины способны полимеризоваться с помощью радикальных инициаторов; они являются ценными мономерами для получения труднодоступных полимеров с пиразолиновыми циклами в цепи.

Экспериментальная часть

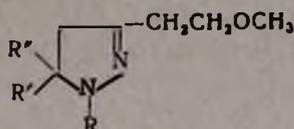
Алкилирование 5,5-диметил- и 5,5-метилэтил-3-(β -метоксиэтил)пиразолинов. К смеси 0,125 моля поташа, слегка смоченного водой, и 0,1 моля метоксипиразолина при перемешивании по каплям прибавляли 0,105 моля соответствующего алкилгалогенида. После нагревания реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов до прекращения выделения углекислого газа продукт алкилирования обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и эфирную вытяжку сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме.

Синтезированные N-алкилированные метоксипиразолины, их выходы, некоторые константы и данные анализа приведены в таблице 1.

N-Метил-3-(β -метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолин. Смесь, полученная после нейтрализации 12 г метилгидразинсульфата, 6,6 г едкого натра в 35 мл воды охлаждали ледяной водой и отфильтровывали от образовавшегося сульфата натрия. К фильтрату при перемешивании прибавляли по каплям 11 г 1-метокси-5-метил-4-гексенон-3 [3], поддерживая температуру реакционной смеси 40—50°. Продукт реакции подкисляли соляной кислотой (~10%) и экстрагировали эфиром для извлечения нейтральных веществ. Водный раствор насыщали поташом до выделения маслянистого слоя, который экстрагировали эфиром, и эфирную вытяжку сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 8 г (выход 60,6%) N-метил-3-(β -метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолина (см. табл. 1).

* Интересно, что при превращении 3- β -метоксиэтилпиразолинов в 3-винилпиразолины имеет место переход от депрессии молекулярной рефракции к ее экзальтации.

Таблица 1



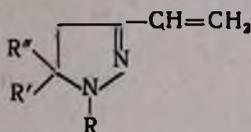
R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	MR _D		% N	
								найдено	вычислено*	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	70,5	54/2	1,4581	0,3396	C ₉ H ₁₆ ON ₂	49,62	49,91	16,56	16,44
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	88,4	62—63/3	1,4595	0,9300	C ₁₀ H ₂₀ ON ₂	54,22	54,56	15,34	15,20
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	80,8	67—68/2	1,4598	0,9223	C ₁₁ H ₂₂ ON ₂	58,86	59,21	14,40	14,12
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	70,2	79—81/2	1,4599	0,9146	C ₁₂ H ₂₄ ON ₂	63,57	63,85	13,31	13,18
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	75,2	125—126/1	1,5205	1,0134	C ₁₅ H ₂₂ ON ₂	73,95	74,31	11,87	11,36
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	73,5	60—63/1	1,4580	0,9288	C ₁₁ H ₂₂ ON ₂	58,25	59,21	14,30	14,12
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	75,4	94—96/2	1,4630	0,9150	C ₁₃ H ₂₆ ON ₂	68,11	68,50	12,11	12,37

* Рассчитаны по рефракциям связей Фогеля.

Расщепление 5,5-диметил- и 5,5-метилэтил-3-(β-метоксиэтил)-N-алкилпиразолинов. 0,05 моля метоксипиразолина и 0,2—0,5 г порошкообразного едкого кали нагревали при 120—170° в колбе для перегонки, при остаточном давлении 120—100 мм; наблюдалось интенсивное выделение метанола, затем в вакууме перегоняли продукт расщепления.

Выходы, константы и данные анализа алкилзамещенных 3-винилпиразолинов представлены в таблице 2.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	MR _D		% N	
								найдено	вычислено*	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	86,3	61—63/10	1,5090	0,9024	C ₈ H ₁₄ N ₂	45,75	43,00	20,30	20,26
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	63,9	44—46/3	1,5021	0,8982	C ₉ H ₁₆ N ₂	50,00	47,65	18,38	18,40
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	75,7	47—48/2	1,5000	0,8900	C ₁₀ H ₁₈ N ₂	54,94	52,30	16,70	16,84
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	78,5	60/2	1,4968	0,8888	C ₁₁ H ₂₀ N ₂	59,32	56,94	15,82	15,53
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	77,3	116/2	1,5655	0,9988	C ₁₄ H ₁₈ N ₂	69,91	67,40	13,53	13,06
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	68,3	56—57/1	1,4910	0,9099	C ₁₀ H ₁₈ N ₂	52,91	52,30	16,79	16,84
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	83,5	78—79/2,5	1,4950	0,8892	C ₁₂ H ₂₂ N ₂	63,71	61,59	13,99	14,41

* Рассчитаны по рефракциям связей Фогеля.

ԱԶՈՒՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

V. ԱԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱՍ 3-ՎԻՆԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Խ. ՄԱԽՄՈՒԴՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՋՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ ի մ

Ուսումնասիրված է առաջներում սինթեզված 3-(β -մեթոքսիէթիլ)-5,5-դիալկիլպիրազոլինների ալկիլման ռեակցիան և մեթանոլի պոկումը առաջացած 1,5,5-տրիալկիլ-3-(β -մեթոքսիէթիլ)պիրազոլիններից:

5,5-Դիմեթիլ- և 5,5-մեթիլէթիլ-3-(β -մեթոքսիէթիլ)պիրազոլինների ալկիլումը կատարվել է մեթիլլոդիդի, էթիլբրոմիդի, պրոպիլբրոմիդի, բուտիլբրոմիդի և բենզիլբրոմիդի օգնությամբ, պոտաշի ներկալությամբ:

Ուսումնասիրիած է N-ալկիլտեղակալված պիրազոլիններից մեթանոլի պոկման ռեակցիան: Ալկիլ-3-վինիլպիրազոլինների ի՛կ սպեկտրներում բոլոր դեպքերում բացակայում է N—H խմբի կլանման մարզը: Դիտվել են 1570 և 1620 սմ⁻¹ կլանման ուժեղ շերտեր, որոնք համապատասխանաբար վերագրվում են պիրազոլինային օղակի C=N կապի վալենտական տատանմանը և զուգորդված վինիլային խմբի C=C կապին:

Սինթեզված N-ալկիլտեղակալված-3-վինիլպիրազոլինները պոլիմերանում են ռադիկալային հարուցիչների օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Գ. Մաջոյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ա. Խ. Մախմուդյան, Авт. свид. СССР, № 194830 (бюл. 9, 1967 г.).
2. Յ. Գ. Դարբինյան, Ա. Խ. Մախմուդյան, Ս. Գ. Մաջոյան, Арм. хим. ж. (в печати).
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ

III. РЕАКЦИИ АНИЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ
 С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

С. Г. АГБАЛЯН и А. О. ИШАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 V 1968

Изучена реакция алкилирования анилов и *п*-метиланилов циклогексанона и циклопентанона электрофильными олефинами; алкилирование акролеином, акрилонитрилом и метилакрилатом происходит по β-углероду енамина.

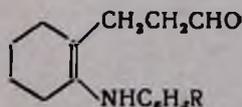
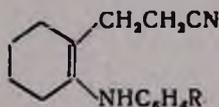
При длительном нагревании анилов циклогексанона и циклопентанона с метилакрилатом образуются циклические продукты—*N*-фенил-3,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-2 и *N*-фенил-3,4,5,6-тетрагидропириндин-2.

Взаимодействием *п*-метиланилов циклогексанона и циклопентанона с маленовым ангидридом получены бициклические соединения типа I.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

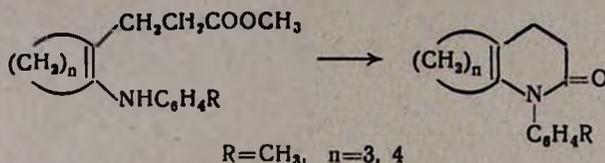
Анилы α-инданона и циклопентанона [1, 2], согласно литературным данным, реагируют с арилизоцианатами, подобно енаминам, по β-углероду. Основываясь на этих сведениях, мы изучили реакции анилов и *п*-метиланилов циклопентанона с электрофильными олефинами: акрилонитрилом, акролеином, метилакрилатом. Акрилонитрил и акролеин взаимодействуют с анилом и *п*-метиланилом циклогексанона, образуя с небольшими выходами продукты присоединения по β-С-атому енамина. В ИК спектрах продуктов цианэтилирования найдено поглощение при частотах, характеризующих С≡N группу (2245 см⁻¹), двойную связь (1655 см⁻¹) и вторичный азот (3370 см⁻¹).

В спектрах продуктов конденсации с акролеином имеются полосы поглощения, характеризующие группу СН в альдегиде (2720 см⁻¹), карбонил (1720 см⁻¹), двойную связь (1640 см⁻¹) и NH (3300—3450 см⁻¹).



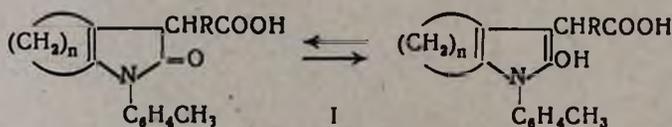
Анилы и *п*-метиланилы циклогексанона и циклопентанона при нагревании с метилакрилатом также алкилируются по β-С-атому енамина. В спектрах продуктов карбоксиэтилирования найдены полосы поглощения, характеризующие сложноэфирный карбонил.

(1720—1730 см^{-1}), двойную связь (1655 см^{-1}) и вторичный азот (3370—3440 см^{-1}). При более продолжительном нагревании некоторые из них подвергаются циклизации с образованием бициклических соединений, производных 3,4,5,6,7,8-гексагидрохинолинона-2 ($n=4$) и 3,4,5,6-тетрагидропириндинона-2 ($n=3$), что доказывается отсутствием сложноэфирного карбонила в ИК спектре и появлением полосы, характерной для амидного карбонила.

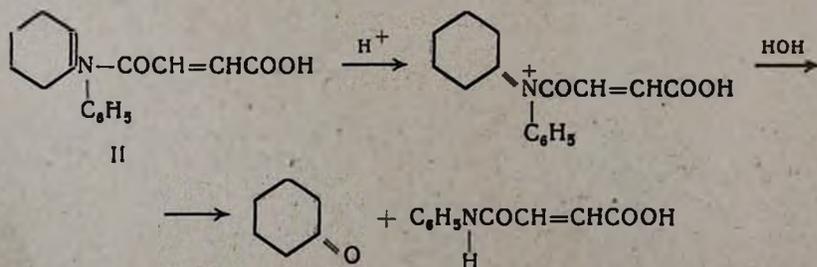


Мы полагаем, что анилы циклопентанона и циклогексанона, подобно первичным и вторичным енаминам, например, аминокротонным эфирам [4] и гетероциклическим енаминам [5], при взаимодействии с ангидридами ненасыщенных дикарбоновых кислот образуют гетероциклические соединения типа I.

Реакция анилов и *n*-метиланилов с малеиновым и цитраконовым ангидридами протекает весьма бурно, особенно с малеиновым. При взаимодействии *n*-метиланилов циклогексанона и циклопентанона с этими ангидридами удалось выделить соединения, которые, судя по элементарному анализу и ИК спектрам, имеют строение I. Образование амидов II исключается данными ИК спектров об отсутствии поглощения, характерного для сопряженного карбонила и наличием не сопряженного карбонила (1710—1720 см^{-1}). Два из них, производные цитраконового ангидрида, по-видимому, находятся преимущественно в енольной форме, так как в спектрах этих соединений исчезает поглощение, характеризующее амидный карбонил (1670—1675 см^{-1}).



Анилы тех же кетонов реагируют с ангидридами ненасыщенных дикарбоновых кислот совершенно иначе. Конечными продуктами этой реакции оказались моноанилиды соответствующих дикарбоновых кислот. Их образование можно представить следующим образом:



Полученные в этой реакции моноанилиды малеиновой и цитраконовой кислот не давали депрессии температуры плавления с заведомо известными образцами.

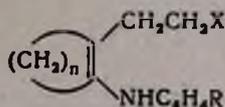
Экспериментальная часть

Анил и *n*-метиланил циклопентанона получены по прописи [1]. Анил и *n*-метиланил циклогексанона получены аналогично [3].

Взаимодействие анилов с электрофильными олефинами.
0,1 моля соответствующего анила кипятили с 0,02 моля акрилонитрила или метилакрилата 10—15 часов. После удаления избытка акрилонитрила или метилакрилата реакционную смесь перегоняли в вакууме. Полученные соединения—очень густые масла желтого цвета. Взаимодействие анилов с акролеином завершалось при стоянии в течение 2 суток.

Загустевшую реакционную массу растворяли в эфире и осаждали петролейным эфиром (см. табл. 1).

Таблица 1



n	R	X	Выход, %	Молекулярная формула	Т. кии., °С	Давл., мм	А н а л и з, %					
							найдено			вычислено		
							С	Н	N	С	Н	N
3	H	COOCH ₃	20,1	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ N	155—157	273,97	8,63	4,85	74,15	8,41	5,11	
3	CH ₃	COOCH ₃	21,2	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	170—172	573,15	8,59	5,77	72,75	8,15	5,36	
4	H	COOCH ₃	30,4	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	170	272,40	8,01	5,65	72,75	8,15	5,36	
4	CH ₃	COOCH ₃	21,3	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N	200	573,19	8,00	5,53	73,46	7,89	5,79	
4	H	CN	24,9	C ₁₅ H ₁₈ N ₂	195—200	479,98	8,14	12,14	79,68	8,09	12,37	
4	CH ₃	CN	20,0	C ₁₆ H ₂₀ N ₂	195	278,26	8,32	11,91	78,19	8,38	11,65	
4	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	25,1	C ₁₅ H ₁₉ NO	*	—78,20	8,10	6,21	78,49	8,34	6,10	
4	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	27,3	C ₁₆ H ₂₁ NO	**	—78,85	8,50	5,91	78,97	8,69	5,75	

* Т. пл. 105°.

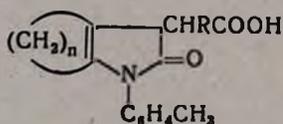
** Т. пл. 165°.

N-Фенил - 3,4,5,6,7,8-гексагидрохинолинон-2. Кипятили 5,19 г (0,03 моля) анила циклогексанона с 4,3 г (0,05 моля) метилакрилата 30 часов, при температуре 100—120°. Реакционную смесь перегоняли в вакууме. Фракция, перегнавшаяся при 180—183°/3 мм, закристаллизовалась с т. пл. 110° (из спирта). Выход 2,75 г (41,5%). Найдено %: С 79,10; Н 7,15; N 6,05. C₁₅H₁₇NO. Вычислено %: С 79,31; Н 7,54; N 6,11. $\nu_{\text{C=O}}$ 1660—1680 см⁻¹.

N-Фенил-3,4,5,6-тетрагидропиридинон-2. Кипятили 4,77 г (0,03 моля) анила циклопентанона с 4,3 г (0,05 моля) метилакрилата 30 часов при 110—120°. При перегонке в вакууме получили 1,92 г (30%) тяжелого масла с т. кип. 170°/5 мм. Найдено %: С 79,04; Н 8,11; N 6,65. $C_{14}H_{13}NO$. Вычислено %: С 78,84; Н 7,91; N 6,56. $\nu_{C=O}$ 1680—1690 cm^{-1} .

Взаимодействие п-метиланилов циклогептанона и циклогексанона с малеиновым и цитраконовым ангидридами. К 0,05 моля *p*-метиланила циклопентанона или циклогексанона медленно добавляли 0,05 моля малеинового и цитраконового ангидрида. Реакции с малеиновым ангидридом сильно экзотермичны, завершаются за несколько минут, а с цитраконовым — при стоянии в течение 2 суток. Обработкой эфиром или ацетоном из реакционной массы выделяли порошки, растворяли их в 5%-ном растворе едкого натра и осаждали 10%-ной соляной кислотой. Конечные кислоты — белые или кремовые кристаллические вещества (см. табл. 2).

Таблица 2



n	R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					най д е н о			в ы ч и с л е н о		
					С	Н	N	С	Н	N
4	H	49,1	170	$C_{17}H_{19}NO_3$	71,13	6,69	4,48	71,56	6,71	4,21
4	CH_3	43,4	202	$C_{18}H_{21}NO_3$	71,73	7,25	5,00	72,23	7,07	4,68
3	H	45,0	134—135	$C_{16}H_{17}NO_3$	70,73	7,01	5,19	70,83	7,31	5,16
3	CH_3	39,7	181	$C_{17}H_{19}NO_3$	71,15	6,41	4,53	71,56	6,71	4,21

ԱՌԱՋԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

III. ՑԻԿԼԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱՆԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՅԻՆ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՀԵՑ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՆՇԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ի

Ուսումնասիրված է ցիկլոհեքսանոնի և ցիկլոպենտանոնի անիլինների և պ-մեթիլանիլինների արկիլացման ռեակցիան էլեկտրոֆիլ օլեֆինների հետ: Ցույց է տրված, որ արկիլացումը ակրոլեինով, ակրիլոնիտրիլով և մեթիլակրիլատով տեղի է ունենում β -ածխածնի մոտ:

Մեթիլակրիլատի հետ ցիկլոհեքսանոնի և ցիկլոպենտանոնի անիլինների երկարատև տաքացման ժամանակ գոյանում են *N*-ֆենիլ-3,4,5,6,7,8-հեքսահիդրոլինոլինոն-2-ի և *N*-ֆենիլ-3,4,5,6-տետրահիդրոպիրինոլինոն-2-ի ցիկլիկ պրոդուկտներ:

Յիկոնհեքսանոնի և ցիկլոպենտանոնի պ-մեթիլ-անիլինների փոխազդեցութիւնից մալինաթթվի և ցիտրալկոնաթթվի անհիդրիդների հետ ստացված են 1 տիպի բիցիկլիկ միացութիւններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Schoen, K. Bogdanowicz-Szwed, Roczniki Chemii, 41, 89 (1967).
2. K. Dziewonski, J. Schoen, S. Ochab, K. Bogdanowicz, Roczniki Chemii, 37, 561 (1963).
3. R. N. J. Carney, J. Wojtkunski, G. de Stevens, J. Org. Chem., 29, 2887 (1964).
4. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, Арм. хим. ж., 21, 599 (1968).
5. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

IV. РЕАКЦИЯ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛОНА-5
И 1-ФЕНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОНА-3 С ХЛОРАНГИДРИДАМИ СУЛЬФОКИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 30 IV 1968

Показано, что 1-фенил-3-метилпиразолон-5 и 1-фенил-5-метилпиразолон-3 реагируют с хлорангидридами сульфокислот в щелочной среде с образованием продуктов О-ацилирования — эфиров сульфокислот.

Табл. 2. библи. ссылок 10.

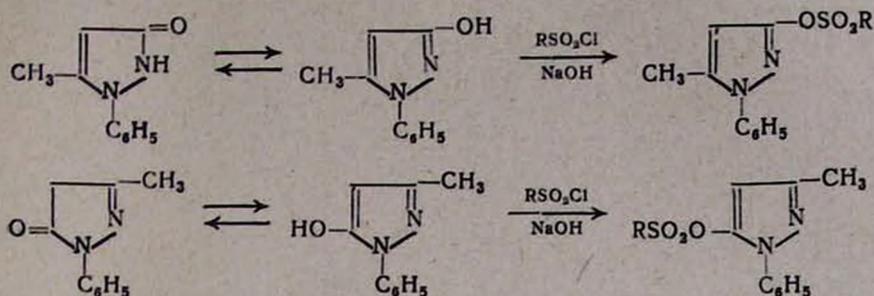
В предыдущих сообщениях [1] нами было показано, что при взаимодействии сульфохлоридов с малеиновым гидразидом и его различными производными в щелочной среде образуются О-производные енолов—эфиры сульфокислот.

В настоящей работе изучена реакция хлорангидридов различных сульфокислот с пятичленными карбонилсодержащими гетероциклическими соединениями, подвергающимися кето-енольной и лактам-лактимной таутомерии — 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 и 1-фенил-5-метилпиразолоном-3.

При алкилировании 1-фенил-3-метилпиразолона-5 получают как О-, так и N-производные [2]. При метилировании йодистым метилом образуется N-метильное производное (антипирин) [3]. Ацилирование также может протекать как по О, так и по С в положении 4 [4]. Хлорангидриды кислот образуют с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 О-ацилированные производные. Реакция 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и его производных с хлорангидридом диметилкарбаминовой [5] и диалкилтиофосфорной [6] кислот приводит к образованию О-производных—соответствующих эфиров, которые представляют интерес как инсектициды.

Производных 1-фенил-5-метилпиразолона-3 известно гораздо меньше и они мало изучены. При взаимодействии этого пиразолона с бензолсульфохлоридом образуется О-производное—эфир сульфокислоты [7].

Основываясь на этих данных, а также на реакции сульфохлоридов с циклическими гидразидами [1], мы синтезировали ряд сульфохлоридов взаимодействием 1-фенил-5-метилпиразолона-3 и 1-фенил-3-метилпиразолона-5 с хлорангидридами различных сульфокислот.



С 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 эфиры алифатических сульфокислот получены с хорошими выходами в среде абсолютного бензола в присутствии безводного поташа, а эфиры ароматических сульфокислот — в присутствии водного раствора едкого натра.

Строение полученных эфиров сульфокислот подтверждено щелочным гидролизом и данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах найдены полосы поглощения при частотах, характерных для OSO_2 -группы (1150 и 1270 см^{-1}).

Экспериментальная часть

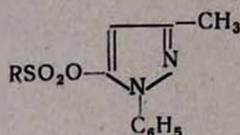
1-Фенил-3-метилпиразолон-5 получен взаимодействием ацетоуксусного эфира с фенилгидразином в среде 80%-ного спирта [8]. 1-Фенил-5-метилпиразолон-3 получен взаимодействием моноацетилфенилгидразина с ацетоуксусным эфиром в присутствии треххлористого фосфора [7].

Взаимодействие сульфохлоридов с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5. а) Смесь 0,1 моля алкансульфохлорида и 0,1 моля пиразолона в среде абсолютного бензола в присутствии 300%-ного избытка безводного поташа кипятилась при перемешивании в течение 5 часов, после чего осадок отфильтровывался. Из фильтрата отгонялся бензол. Остаток растворялся в разбавленной соляной кислоте. Продукт реакции осаждался 10%-ным водным раствором едкого натра, экстрагировался эфиром, эфирный экстракт высушивался над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток закристаллизовывался.

б) Смесь 0,1 моля арилсульфохлорида и 0,1 моля пиразолона в 40 мл 10%-ного водного раствора едкого натра нагревалась в течение 5 часов. Водный слой отделялся, масляный — растворялся в соляной кислоте; продукт реакции осаждался 10%-ным водным раствором едкого натра, экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушивался безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток закристаллизовывался. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

Взаимодействие сульфозэфиров с 1-фенил-5-метилпиразолоном-3. Смесь 0,03 моля сульфохлорида и 0,03 моля 1-фенил-5-метилпиразолона-3 в 15 мл 10%-ного водного раствора едкого натра на-

Таблица 1

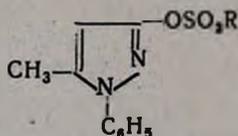


R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				S		N		Cl	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₄ O ₃ SN ₂	52	54	12,35	12,03	10,68	10,60		
<i>н</i> -C ₄ H ₉	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ SN ₂	50	38—40	10,40	10,88	9,28	9,50		
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ SN ₂	48	200	10,60	10,88	10,00	9,50		
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	C ₁₅ H ₂₀ O ₃ SN ₂	50	75	14,86	14,60	12,55	12,81		
C ₆ H ₅	C ₁₆ H ₁₄ O ₃ SN ₂	40	68—70	10,07	10,18	9,04	8,90		
<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₃ O ₃ SN ₂ Cl	46	48—50	9,28	9,16	7,87	8,01	10,40	10,16
<i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ SN ₂	90	163	9,05	8,88	11,97	11,70		
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ SN ₂	50	58	9,96	9,75	8,00	8,53		
<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ SN ₂	50	32	10,16	9,75	8,38	8,53		

гревалась на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 15—20 часов. Водный слой отделялся, масляный — экстрагировался эфиром, высушивался, оставшийся после удаления эфира продукт закристаллизовывался; его перекристаллизовывали из теплого спирта.

Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				N		S		Cl	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ SN ₂	76	79—80	8,42	8,92	10,02	10,20		
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ SN ₂	80	140—142	8,40	8,28	9,00	9,46		
<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ SN ₂	70	58—60	8,70	8,28	9,36	9,46		
<i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ SN ₂	55	115—116	7,72	7,80	8,65	8,91		
<i>п</i> -ClC ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₃ O ₃ SN ₂ Cl	69	84—86	8,00	8,26	8,92	9,18	10,18	10,19

Гидролиз 1-фенил-3-метил-5-пиразолинового эфира бензолсульфонокислоты. Смесь 1,5 г эфира и 0,5 г едкого кали в 60 мл абсолютного этанола кипятили на водяной бане в течение 4 часов. Кристаллический остаток отфильтрован, высушен на воздухе. Вес 1,2 г, растворим в воде, при нагревании выше 250° разлагается, не плавясь. Из фильтрата после выпаривания спирта осели кристаллы с т. пл. 78—80° (из водного спирта), что соответствует 1-фенил-3-метилпиразолону-5.

Гидролиз 1-фенил-5-метил-3-пиразолинового эфира бензилсульфонокислоты. Гидролиз поставлен в условиях, аналогичных вышеописанному опыту. Из кристаллического слоя выделена натриевая соль бензилсульфонокислоты. Из фильтрата после удаления спирта выделен 1-фенил-5-метилпиразолон-3, с т. пл. 165—166° [7]. Литературные данные: т. пл. 160° [7].

ԷՆՈՒՍՑՎՈՂ ԿԱՐՐՈՆԻԿ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

IV. 1-ՖԵՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ-5-ՊԻՐԱԶՈՆԻ ԵՎ 1-ՖԵՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ-3-ՊԻՐԱԶՈՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՍՈՒԼՖՈՔՐՈՒՆԵՐԻ ՔՈՐԱՆՀԻՐԻՂՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԴԱԼՈՑԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ և Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է սուլֆոթթունների քլորանհիդրիդների ռեակցիան 1-ֆենիլ-3-մեթիլ-5-պիրազոլոնի և 1-ֆենիլ-5-մեթիլ-3-պիրազոլոնի հետ հիմնային միջավայրում (կծու նատրիումի 10⁰/₀-անոց ջրային լուծույթ, չոր պոտաշ բացարձակ բենզոլի մեջ): Սուլֆոքլորիդները և պիրազոլոնները վերցված են էկվիմոլեկուլային հարաբերությամբ: Ռեակցիայի տեղումը պոտաշի գործադրման դեպքում 5 ժամ է, կծու նատրիումի գործադրման դեպքում — 15—20 ժամ:

Ցուլց է տրված, որ պիրազոլոնները ռեակցիայի մեջ են մտնում էնոլային (լակտիմային) ձևով, առաջացնելով Օ-ացիլված պրոդուկտներ՝ սուլֆոթթունների էսթերներ:

Մինթեզված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է հիդրոլիզի և սպեկտրալ անալիզի տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967).
2. Knorr, Lieb. Ann., 238, 137 (1887), Ber., 28, 706 (1895).
3. P. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения, т. V, стр. 91, Москва, 1961.
4. Stolz, J. prakt. Chem. [2] 55, 145 (1897).
5. P. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения, т. V, стр. 95, Москва, 1961.
6. H. Gysin, Chimia, 8, 205, 221 (1954).
7. Mičkaelis, Lieb. Ann., 338, 273 (1905).
8. Knorr, Lieb. Ann., 279, 237 (1894).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.955+547.314.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА
 В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ. II.

Л. А. ГАСПАРЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЯН, Р. М. МНАЦКАНЯН,
 Т. К. МАНУКЯН, С. С. КАЗАЗЯН и М. Г. ИЕРУСАЛИМСКАЯ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 II 1968

Изучена кинетика каталитического гидрохлорирования ацетилена в солянокислых растворах хлористой меди при 60 и 80°. Скорость реакции прямо пропорциональна первой степени концентрации хлористого водорода и обратно пропорциональна первой степени концентрации хлористого аммония.

Изучено влияние ряда хлоридов на каталитическое гидрохлорирование ацетилена в растворах хлористой меди. С увеличением гидратационного числа катиона второго хлорида скорость реакции возрастает. Изучено также изменение потенциала медного электрода в зависимости от концентрации компонентов катализатора. Получено эмпирическое уравнение скорости гидрохлорирования ацетилена.

Рис. 6, табл. 1, библиографических ссылок 13.

В предыдущем сообщении [1] была показана зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид от парциального давления ацетилена, концентрации хлористой меди и температуры.

Литературные данные о влиянии концентрации хлористого водорода и хлористого аммония на скорость исследуемой реакции весьма скудны [2, 3]. По имеющимся сведениям, роль второго хлорида сводится только к повышению концентрации хлористой меди в каталитическом растворе путем комплексообразования [4]. Однако такой вывод несколько односторонен. Имеются отдельные высказывания о том, что введение хлорной меди или хлористого кальция в каталитический раствор приводит к некоторому повышению скорости гидрохлорирования ацетилена [5]. Однако, как показано в работе [6], хлорная медь, наоборот, подавляет скорость гидрохлорирования. По данным [3], увеличение концентрации хлористого аммония в каталитическом растворе приводит к уменьшению скорости реакции. Это объясняется отрицательным действием Cl^- -иона на скорость гидрохлорирования ацетилена в растворах хлористой меди вследствие вытеснения ацетилена Cl^- -ионами из купроацетиленового комплекса [7]. Этот процесс, а также процесс растворения хлористой меди в растворах хлоридов сопровождаются гидратационными явлениями [7—9], которые несколько вуалируются в сильнокислых растворах благодаря наличию большого количества хлористого водорода. Поэтому надо ожидать определенного влияния степени гидратации катиона второго хлорида на скорость образования винилхлорида.

Целью настоящей работы является изучение зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от концентраций хлористого водорода и хлористого аммония и от катионов ряда хлоридов.

Обсуждение экспериментальных данных

Эксперименты проводились при 60 и 80° по методике, описанной в [1]. При варьировании концентрации одного компонента каталитического раствора остальные факторы поддерживались постоянными. Суммарное давление паров воды и HCl (P_c) над каталитическими растворами определялось в статических условиях, а парциальное давление ацетилена (P_A) определялось путем вычета суммарного давления паров воды и HCl из общего давления над каталитическим раствором. Концентрации варьируемых компонентов приведены в молях на 1000 г воды, а скорость гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид ($W_{ВХ}$) рассчитана в молях полученного продукта в час на 1000 г воды.

Влияние хлористого водорода. Исследование влияния хлористого водорода на скорость гидрохлорирования ацетилена проводилось при 60° на составах, содержащих 4,49 М CuCl, 4,49 М NH₄Cl, при изменении концентрации HCl от 2,74 до 10,96 М. Диапазон выбранных концентраций хлористого водорода в каталитическом растворе обусловлен реакцией димеризации ацетилена, заметно протекающей при содержании HCl менее 2,7 М и величиной парциального давления HCl над каталитическим раствором, резко возрастающего при содержании хлористого водорода выше 10 М. Постоянство концентрации HCl в отдельных опытах поддерживалось непрерывным пропусканием через раствор катализатора определенного количества HCl-газа.

Как видно из рисунка 1 (кривая 1), получен порядок скорости реакции по концентрации хлористого водорода, близкий к первому.

Для упрощения исследуемой системы хлористый аммоний был исключен из состава каталитического раствора. При этом, вследствие уменьшения растворимости хлористой меди концентрация ее (для предотвращения выпадения в осадок) была уменьшена до 1,62 М, а концентрация HCl варьировалась от 6,58 до 13,16 М. Как видно из рисунка 1 (кривая 2а), в отсутствие хлористого аммония кривая зависимости $W_{ВХ}$ — концентрация HCl при высоких концентрациях последнего проходит через максимум.

Измерение давления паров воды и HCl над каталитическим раствором показало, что в области максимума полученной кривой и да-

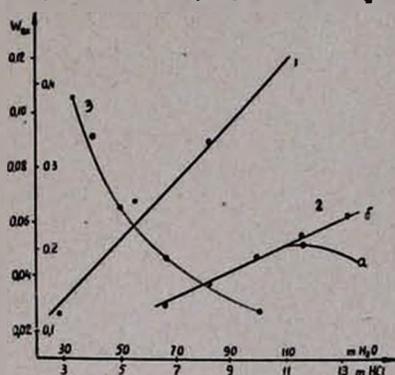


Рис. 1. Зависимость $W_{ВХ}$ от концентрации HCl при 60°: 1 — состав, содержащий NH₄Cl; 2 — состав без NH₄Cl; 3 — зависимость $W_{ВХ}$ от разбавления катализатора водой при 80° (внутренние цифры на координатах).

лее значительно повышается давление паров HCl , вследствие чего (в силу постоянства общего давления над каталитическим раствором) происходит понижение парциального давления ацетилена, что в свою очередь приводит к понижению скорости образования винилхлорида согласно [1, 2]. В таблице 1 приведены результаты измерения суммарного давления паров воды и HCl над каталитическим раствором и соответствующие значения парциального давления ацетилена.

Таблица 1
Зависимость суммарного давления паров воды и HCl (P_C) и ацетилена (P_A) от концентрации HCl в каталитическом растворе, содержащем 1,62 М CuCl и 55,5 М воды при 60° и $P_{\text{взм.}} = 680$ мм рт. ст.

Концентрация HCl , М/1000 г воды	P_C , мм рт. ст.	P_A , мм рт. ст.
6,58	99,8	580,2
8,22	90	590
9,86	96,5	583,5
11,50	139	541
13,16	233	447

Вследствие пропорциональности скорости гидрохлорирования первой степени парциального давления ацетилена [1] при пересчете полученных количеств винилхлорида на постоянное P_A экспериментальная кривая 2а выпрямляется (рис. 1, кривая 2б). Итак, в обоих случаях получен первый порядок зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации хлористого водорода. Этот порядок реакции вытекает также из работы [2].

Парциальное давление HCl при концентрациях выше 6 М и 80° резко возрастает, вследствие чего становится весьма затруднительным поддержива-

ние его постоянной концентрации в каталитическом растворе. При концентрациях хлористого водорода от 3 до 7 М также получается порядок скорости реакции, близкий к первому. Следует отметить, что повышение концентрации HCl выше 7 м при 80° связано с большой трудностью, вследствие чего зависимость $W_{\text{вх}}$ — концентрация HCl выше 7 М нами не исследована.

Другим доказательством наблюдаемого порядка зависимости скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации HCl являются результаты опытов, полученные при разбавлении каталитического раствора водой. Как видно из рисунка 1 (кривая 3), скорость реакции обратно пропорциональна первому порядку от разбавления каталитического раствора водой (переход к билогарифмическим координатам дает тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, равный -1). Следует отметить, что растворимость ацетилена и комплексообразование с CuCl увеличивается пропорционально первой степени от разбавления каталитического раствора водой [7, 8]. Отрицательное же действие разбавления каталитического раствора водой на скорость образования винилхлорида следует объяснить тем, что при этом разбавляется активно действующий H^+ -ион, присоединяющийся к активированному ацетилену.

Влияние хлористого аммония. Изучение влияния концентрации хлористого аммония проводилось на каталитических растворах следующих составов:

1. При 60°: $\text{CuCl} - 5,06 \text{ М}$, $\text{HCl} - 5,48 \text{ М}$, $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{от } 2,99 \text{ до } 8,97 \text{ М}$.
2. При 80°: $\text{CuCl} - 5,06 \text{ М}$, $\text{HCl} - 5,48 \text{ М}$, $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{от } 4,48 \text{ до } 8,97 \text{ М}$.

В исследуемом диапазоне изменения концентраций учитывалось также изменение парциального давления ацетилена (почти постоянное при 60° и несколько возрастающее с увеличением концентрации NH_4Cl при 80°).

При указанных температурах, как это видно из рисунка 2, скорость образования винилхлорида обратно пропорциональна первой степени от концентрации хлористого аммония (переход к билогарифмическим координатам показывает, что тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс равен -1). Понижение $W_{\text{ВХ}}$ от увеличения концентрации хлористого аммония наблюдалось также в [2].

Отрицательное действие хлористого аммония приписывается повышению концентрации Cl^- -ионов в растворе, вследствие чего уменьшается растворимость ацетилена и его комплексобразование с хлористой медью [7, 8], приводящее также к уменьшению концентрации активного промежуточного соединения ацетилена с катализатором.

Доказательством действия HCl и NH_4Cl на скорость гидрохлорирования ацетилена в равных по величине и противоположных по знаку направлениях также может служить следующий экспериментальный факт. В каталитическом растворе проводилось одновременное изменение концентраций HCl и NH_4Cl таким образом, чтобы отношение $\text{HCl} : \text{NH}_4\text{Cl}$ оставалось постоянным. Испытывались катализаторы двух составов: в первом концентрация хлористой меди составляла 2,02 М, а концентрации HCl и NH_4Cl изменялись, соответственно, от 2,74 до 8,22 М и от 1,5 до 4,49 М при $\text{HCl} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1,825$, а во втором концентрация хлористой меди составляла 4,04 М, а концентрации HCl и NH_4Cl изменялись, соответственно, от 2,74 до 5,48 М и от 3,74 до 7,50 М при $\text{HCl} : \text{NH}_4\text{Cl} = 0,732$. В обоих случаях скорость образования винилхлорида оставалась постоянной, равной, соответственно, 0,0360 и 0,0227 моль/час.

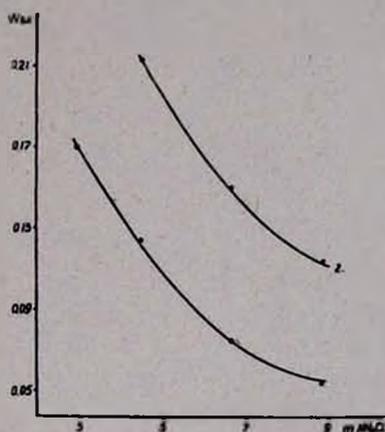


Рис. 2. Зависимость $W_{\text{ВХ}}$ от концентрации NH_4Cl при температуре 1 — 60; 2 — 80°.

Было определено влияние концентрации водородных ионов на скорость образования винилхлорида путем эквивалентной замены в каталитическом растворе хлористого аммония на хлористый водород. Концентрация HCl повышалась от 3 до 10 М, концентрация NH_4Cl , соответственно, понижалась от 10 до 3 М. Как видно из рисунка 3 (кривая 1), при постоянной концентрации Cl^- -ионов зависимость скорости образования винилхлорида от концентрации водородных ионов изменяется по экспоненциальной кривой. Полученная кривая в точности повторяет ход кривой зависимости коэффициента активности хлористого водорода в водном растворе (γ_{HCl}) от его концентрации.

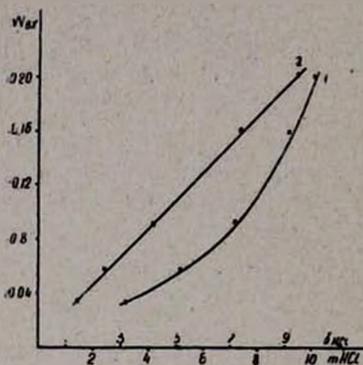


Рис. 3. Зависимость W_{BX} от концентрации H^+ -ионов при постоянной концентрации Cl^- -иона при 60° . Состав катализатора: CuCl —3 М, HCl —от 3 до 10 М, NH_4Cl от 10 до 3 М: 1 — зависимость W_{BX} от концентрации H^+ -ионов; 2 — зависимость W_{BX} от γ_{HCl} .

Использование цифровых данных γ_{HCl} [10] вместо концентрации хлористого водорода приводит к первому порядку скорости образования винилхлорида от γ_{HCl} (рис. 3, кривая 2).

Противоположное действие H^+ - и Cl^- -ионов на скорость образования винилхлорида позволяет сделать вывод, что к активированному ацетилену сначала присоединяется протон, затем Cl^- -ион. На электрофильность реакции присоединения HCl к ацетилену указывают также Беккер [11], де ла Мар и Болтон [12].

Влияние катиона второго хлорида. При 80° исследованы каталитические растворы состава CuCl —4,04 М, HCl —5,48 М, содержащие неорганические и органические хлориды— NH_4Cl , KCl , NaCl , LiCl , CaCl_2 , MgCl_2 и солянокислые метил-, диметил- и триметиламины ($\text{MA}\cdot\text{HCl}$, $\text{DMA}\cdot\text{HCl}$ и $\text{TMA}\cdot\text{HCl}$, соответственно) в количестве 2,07 М.

Результаты опытов показывают, что скорость гидрохлорирования ацетилена зависит от гидратационного числа катиона второго хлорида. Значения гидратационных чисел катионов взяты из [13]. Как видно из рисунка 4, с возрастанием гидратационного числа катиона скорость реакции повышается. Это можно объяснить тем, что с увеличением гидратационного числа катиона уменьшается концентрация „свободной“ воды, что согласуется с нашими экспериментальными данными, показывающими повышение скорости образования винилхлорида с понижением концентрации воды.

Исследование влияния концентрации второго хлорида на скорость реакции гидрохлорирования ацетилена показывает, что ход кривой W_{BX} — концентрация второго хлорида также зависит от катиона последнего. В случае хлоридов со слабогидратированными катионами (солянокислые метиламины, KCl , NH_4Cl) скорость реакции

падает от повышения концентрации хлорида. В случае же хлоридов с сильногидратированными катионами (LiCl , CaCl_2 , MgCl_2), как это видно из рисунка 5, скорость реакции даже возрастает, например, для LiCl , начиная с 5,5 М, для CaCl_2 — с 2,5 М.

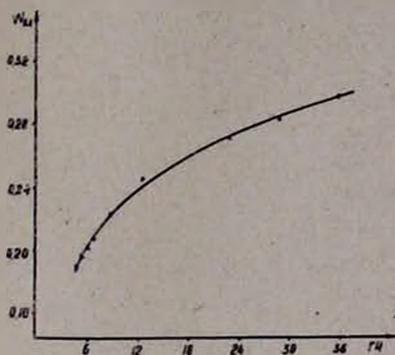


Рис. 4. Зависимость $W_{\text{ВХ}}$ от гидратационного числа (n) катиона второго хлорида.

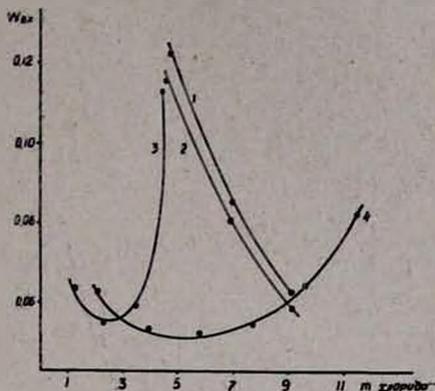


Рис. 5. Зависимость $W_{\text{ВХ}}$ от концентрации второго хлорида: 1 — NH_4Cl ; 2 — $\text{MA} \cdot \text{HCl}$; 3 — CaCl_2 ; 4 — LiCl .

Измерения давления паров над каталитическими растворами, содержащими хлориды со слабогидратированными катионами, показывают сравнительно небольшие изменения суммарного давления паров воды и HCl , в то время как давление паров над каталитическими растворами, содержащими хлориды с сильногидратированными катионами, проходя через минимум, резко возрастает (рис. 6). Такое различное поведение слабо- и сильногидратированных хлоридов в солянокислых растворах хлористой меди можно объяснить на основе наблюдаемых гидратационных явлений. Падение скорости реакции при введении в каталитический раствор хлоридов со слабогидратированными катионами объясняется нами тем, что при этом превалирует отрицательное действие Cl^- -ионов. Возрастание скорости реакции гидрохлорирования ацетилена от увеличения концентрации хлоридов с сильногидратированными катионами (LiCl , CaCl_2 , MgCl_2) можно объяснить понижением концентрации „свободной“ воды, приводящим к резкому возрастанию активности водородных ионов в каталитическом растворе, перекрывающей отрицательное действие Cl^- -ионов.

То, что главную роль в описанном процессе играют гидратационные явления, сводящиеся в конечном счете к повышению активности хлористого водорода (H^+ -ионов) в каталитическом растворе, подтверждает и тот факт, что, уменьшая количество воды в солянокислом растворе хлористой меди и хлористого аммония, можно добиться тех же результатов, что и при введении сильногидратированных хлоридов.

Для определения активности ионов Cu^+ в исследованных растворах был измерен потенциал медного электрода (ПМЭ). Как и

следовало ожидать, ПМЭ растет с увеличением концентрации CuCl от разбавления катализатора водой и, наоборот, уменьшается с увеличением концентраций HCl и NH_4Cl . Вместе с тем, при изменении концентрации одного из компонентов каталитического раствора изменяются активности остальных компонентов в результате комплексобразования и гидратационных явлений [7]. С другой стороны, с повышением концентрации HCl ПМЭ падает, но скорость реакции растет, в то время как при разбавлении катализатора водой ПМЭ растет, а скорость реакции падает. Эти явления затрудняют

применение ПМЭ в качестве мерила активности каталитического раствора для определения скорости образования винилхлорида.

Как уже указывалось [1], при постоянных значениях температуры и концентраций хлористого водорода и хлористого аммония скорость реакции гидрохлорирования может быть выражена уравнением

$$W_{\text{ВХ}} = K' \cdot P_{\text{A}} [\text{CuCl}]^2. \quad (1)$$

Полученные в предыдущем сообщении [1] и в настоящей работе закономерности можно обобщить в эмпирическое уравнение скорости реакции гидрохлорирования

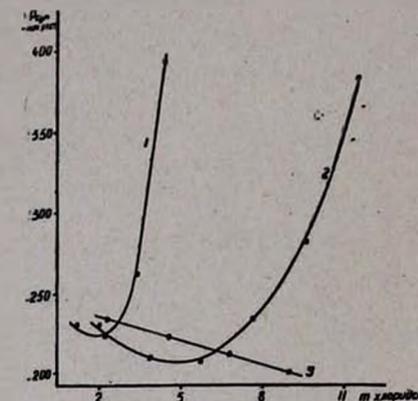


Рис. 6. Зависимость суммарного давления паров воды и HCl (P_{C}) от концентрации второго хлорида: 1 — CaCl_2 ; 2 — LiCl , 3 — NH_4Cl .

ацетилена в зависимости от концентрации всех компонентов каталитического раствора при постоянной температуре:

$$W_{\text{ВХ}} = k \frac{P_{\text{A}} [\text{CuCl}]^2 [\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} \quad (2)$$

где k — постоянная при данной температуре.

Расчет постоянной k по уравнению (2) дает вполне удовлетворительное совпадение как в отдельных сериях опытов, так и между различными сериями. Дальнейшее уточнение уравнения (2) с помощью коэффициентов активностей компонентов каталитического раствора, что представляет известную трудность, будет проведено в последующих работах.

ԱՅՅԵՏԻԼՆԻ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՂՆՁԻ ՄՈՆԻՏՐԻՆԳԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ. II.

1. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, 2. Ս. ԲԱՐԵԱՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ՄՆԱՅԱԿԱՆՅԱՆ,
Բ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ս. ՂԱԶԱՂՅԱՆ և Մ. Հ. ԻԵՐՈՒՍԱԿՏԻՄՍԿԱՅԱ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ուսումնասիրված է ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի կինետիկան 80 և 80°-նեբում պղնձի մոնոքլորիդների լուծույթներում: Ցույց է տրված,

որ ռեակցիայի արագութիւնն ուղիղ համեմատական է HCl -ի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և հակադարձ համեմատական NH_4Cl -ի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին: Յուլց է տրված նաև, որ երկրորդ քլորիդը կատալիտիկ լուծույթներում ազդում է ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի արագութիւն վրա, կախված իր կատիոնի հիդրատացման թվից: Վերջինիս աճի հետ ռեակցիայի արագութիւնը մեծանում է:

Ուսումնասիրված է պղնձի էլեկտրոդի պոտենցիալի փոփոխութիւնը կախված կատալիտիկ լուծույթի կոմպոնենտների կոնցենտրացիայից:

Փորձնական արդյունքներից հետևում է ռեակցիայի արագութիւնն արտահայտող հետևյալ էմպիրիկ հավասարումը՝

$$W_{\text{ВХ}} = k \frac{P_A [\text{CuCl}]^2 [\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
2. Р. М. Флид и др., Кинетика и катализ, 4, № 5, 698 (1963).
3. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова, НТС ГНТК СМ АрмССР, химия и хим. технол., 1, 16 (1961).
4. С. Арутюнян, С. Марутян, Каучук и резина, 2, 36 (1937).
5. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 113—114.
6. К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 705 (1967).
7. А. С. Тарханян, Диссертация, ЛГУ, 1953.
8. R. Vestln, C. Löfman, Acta Chem. Scand., 7, № 2, 398 (1953).
9. А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 825 (1968).
10. Справочник химика, т. 3, 1964.
11. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. „Мир“, Москва, 1965, стр. 139, 400—402.
12. П. де ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, Изд. „Мир“, Москва, 1968, стр. 253.
13. РЖХ, 1963, 14Б763; РЖХ, 1963, 17Б435.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

I. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ГОМОГЕННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ВИНИЛАЦЕТАТАА. Е. АКОПЯН, М. Б. ОРДЯН, Л. А. САРКИСЯН,
Д. Х. САРКИСЯН и С. Х. ГЕВОРКЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 12 IX 1967

Показано, что при полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде ввод в систему ацетальдегида и масляного альдегида приводит к уменьшению степени полимеризации винилацетата; ацетальдегид в испытанных концентрациях не влияет на скорость полимеризации винилацетата. Наличие бензола, *о*-, *м*-, *п*-ксилолов от 0,25 до 1,5% влияет как на скорость, так и на степень полимеризации поливинилацетата, причем их действие в зависимости от наличия и расположения СН_3 -группы в бензольном кольце различно. Кротоновый альдегид и бензальдегид оказывают ингибирующее действие при полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде.

Рис. 3, библиографические ссылки 2.

Процесс ацеталирования водного раствора поливинилового спирта формальдегидом в присутствии минеральных кислот приводит к образованию нерастворимого в доступных растворителях поливинилформалья.

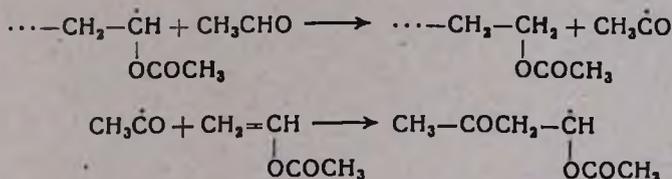
Нами исследовалась возможность получения растворимого в обычных растворителях поливинилформалья. Удачное решение поставленной задачи оказалось возможным благодаря проведению процесса полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты, в присутствии персульфатных инициаторов. Как показали результаты исследований, на растворимость поливинилформалья исключительно сильное влияние оказывают молекулярный вес и разветвленность исходного поливинилацетата, обусловливаемые условиями полимеризации винилацетата.

Использование поливинилацетата, полученного полимеризацией винилацетата в водном растворе уксусной кислоты в присутствии персульфатных инициаторов, хотя и дает растворимый поливинилформаль, однако эти растворы при хранении желатинизируются и поэтому оказываются непригодными для эмалепокровных электропроводов. Обычно по растворимости и желатинизации их растворов полученные образцы сильно отличались даже при соблюдении строгого постоянства условий проводимых опытов, что нами относилось к влиянию некоторых примесей, которые неизбежно содержатся в исходном мономере.

В предыдущей работе [1] рассматривалось влияние некоторых соединений на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата. Было установлено, что наличие небольших количеств карбонильных соединений приводит к значительному уменьшению как скорости эмульсионной полимеризации винилацетата, так и молекулярного веса поливинилацетата.

В настоящей работе приводятся результаты изучения влияния ряда соединений на гомогенную полимеризацию винилацетата с целью выбора подходящего регулятора для его полимеризации, проводимой в водно-уксуснокислой среде. Из испытанных соединений наиболее эффективным регулятором полимеризации оказался ацетальдегид. Наличие 0,5—1,0% ацетальдегида при полимеризации винилацетата в водных растворах уксусной кислоты (50—60%) позволяет получить поливинилацетат с молекулярным весом 18000—22000 и со сравнительно низкой степенью полидисперсности, при этом не оказывая какого-либо влияния на скорость полимеризации винилацетата. При ацеталировании поливинилацетата с указанными выше показателями получается поливинилформаль, хорошо растворимый в фурфуроле, смеси хлорбензола с этилцеллозольвом и в других растворителях. Концентрированные растворы поливинилформала достаточно стабильны и не желатинизируются даже при хранении в течение 1 года.

Представления о механизме обрыва и передачи цепи карбонильными соединениями при полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде не отличаются от описанных в литературе представлений относительно ведения полимеризации винилацетата в органических растворителях. Например, реакцию переноса цепи через ацетальдегид можно представить в следующем виде:



Экспериментальная часть

Проводилось несколько серий опытов с целью получения поливинилацетата различных молекулярных весов и выяснения влияния добавленных примесей (ацетальдегид, масляный и кротоновый альдегиды, ацетон, бензол, бензальдегид, *o*-, *m*-, *p*-ксилолы) на скорость полимеризации винилацетата и степень на полимеризации полимера в разбавленной уксусной кислоте (55%).

К смеси 83,7 г винилацетата, 36,7 г уксусной кислоты, 30 мл воды и исследуемого количества примеси (0—1,5% веса винилацетата) после установления реакционной температуры 66° прибавляли 0,3 г персульфата аммония. Температура реакции поддерживалась в интервале 66—72°. Процесс полимеризации винилацетата считали законченным, когда содержание свободного мономера в полимеризационной системе составляло не более 1%. Молекулярный вес ПВА определялся вискозиметрическим методом. При расчетах использовалось уравнение $[\eta] = 6,98 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$.

Полученные результаты приведены на рисунках 1—3.

В первой серии опытов изучалось влияние ацетальдегида и масляного альдегида на степень и скорость полимеризации (рис. 1). Полученные результаты показывают, что увеличение содержания ацетальдегида от 0—1,5% (веса мономера) приводит к уменьшению степени полимеризации полимера в 4,6 раза, а на скорость полимеризации винилацетата не оказывает влияния. Это объясняется тем,

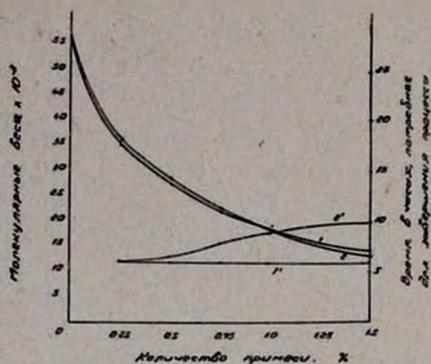


Рис. 1. Влияние ацетальдегида и масляного альдегида на степень и скорость полимеризации ВА: 1 — ацетальдегид (1'); 2 — масляный альдегид (2').

фобный радикал больше, чем у ацетальдегида (рис. 1), в количестве от 0 до 1,5% веса винилацетата молекулярный вес получаемого полимера уменьшается почти во столько же раз, как в случае ацетальдегида, но, в отличие от него, уменьшается также и скорость полимеризации в 1,7 раз.

Вторая серия опытов проводилась с целью выяснения влияния альдегидов с сопряженными связями (кетоновый и бензальдегид). Полученные результаты показывают, что они сильно подавляют процесс полимеризации винилацетата (рис. 2). Увеличение содержания этих альдегидов в системе от 0,25 до 1,5% (веса винилацетата) приводит к уменьшению скорости полимеризации в 4 раза, а степень полимеризации поливинилацетата уменьшается почти в 7 и в 3,5 раза, соответственно (рис. 2). При сравнении же молекулярных весов поливинилацетатов, полученных при наличии в системе по 0,25% бензальдегида и кетонового альдегида, видно, что в случае бензальдегида получается поливинилацетат с молекулярным весом в 2 раза большим, чем в случае кетонового альдегида, а при наличии 1,5% обеих примесей молекулярные веса полученных полимеров почти одинаковы.

В третьей серии опытов изучалось влияние бензола, *o*-, *m*-, *p*-ксилолов на полимеризацию винилацетата в водно-уксуснокислой среде. Из полученных данных (рис. 3) видно, что увеличение содержания бензола в исходном винилацетате от 0 до 1,5% уменьшает молекулярный вес поливинилацетата от 56500 до 22500, т. е. в 2,5 раза.

что ацетальдегид, являясь переносчиком цепи с константой переноса $660 \cdot 10^{-4}$ при 60° [2], обрывает растущую полимерную цепь, образуя новый радикал (CH_3CO), который по своей активности не уступает полимерному радикалу. Поэтому реакция передачи цепи не влияет на скорость полимеризации. Наличие определенных количеств ацетальдегида в системе полимеризации винилацетата позволяет получить поливинилацетат с заданным молекулярным весом.

При использовании же масляного альдегида, у которого гидро-

Содержание таких же количеств *o*-ксилола уменьшает степень полимеризации в 5, *m*-ксилола — в 5,6, *p*-ксилола — в 1,7, а скорости полимеризаций — в 1,5, 1,9 и в 1,7 раза, соответственно.

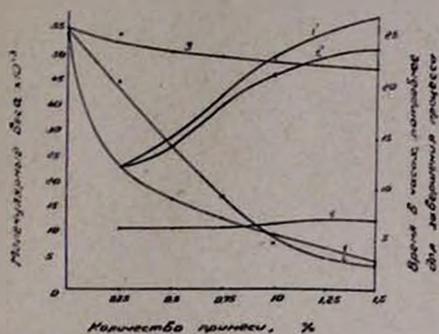


Рис. 2. Влияние кротонового альдегида, бензальдегида и ацетона на степень и скорость полимеризации ВА: 1 — кротоновый альдегид (1'); 2 — бензальдегид (2'); 3 — ацетон (3').

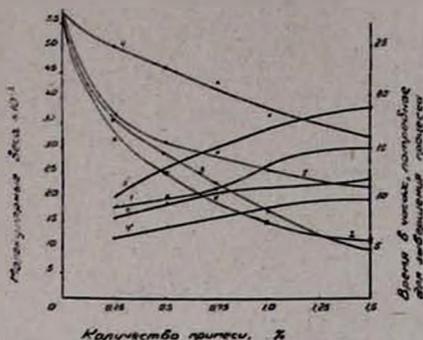


Рис. 3. Влияние бензола, *o*-, *m*-, *p*-ксилолов на степень и скорость полимеризации ВА: 1 — бензол (1'); 2 — *o*-ксилол (2'); 3 — *m*-ксилол (3'); 4 — *p*-ксилол (4').

Полученные данные (рис. 2, 3) показывают, что увеличение содержания бензола, *p*-ксилола, а также ацетона в исходном винилацетате до 1,5% оказывает лишь незначительное влияние на молекулярные веса получаемых полимеров. Содержание же таких количеств *o*-, *m*-ксилолов приводит к значительным снижениям молекулярного веса поливинилацетата. Таким образом, в зависимости от наличия CH_3 -группы и ее расположения в ароматических углеводородах влияние последних как на скорость полимеризации винилацетата, так и на степень полимеризации поливинилацетата различно.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՅՈՒՄ

1. ԽԱՌՆՈՐԴԿԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՄԱՍԵՈ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

2. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Զ. Խ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Խ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ քացախաթթվի շրալին լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերացման ժամանակ ացետալդեհիդի և կարազալդեհիդի առկայությունը փոքրացնում է պոլիվինիլացետատի պոլիմերացման աստիճանը:

Փորձարկված կոնցենտրացիաների սահմաններում ացետալդեհիդը չի ազդում վինիլացետատի պոլիմերացման արագության վրա: Միստեմում 0,25-ից մինչև 1,5% բենզոլի, *o*-, *m*-, *p*-քսիլոլների ներկայությունն ազդում է ինչպես վինիլացետատի պոլիմերացման արագության, այնպես էլ պոլիվինիլացետատի պոլիմերացման աստիճանի վրա: Նրանց տարբեր ազդեցու-

Թյունը պայմանավորված է բենզոլի օդակում մեթիլ խմբի դիրքից: Ցույց է տրված, որ կրոտոն- և բենզալդեհիդները պոլիմերացման պրոցեսի վրա ազդում են որպես արգելակիչներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, Н. А. Маркосян, Арм. хим. ж., 19, 378 (1966).
2. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, № 10, 82 (1964).

УДК 541.127+542.952.6

ՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՔՈՒՏԻՐԱՏԻ ՀԱՄԱՏԵՂ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ. II

Մ. Ա. ՉՈՒՆԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԲԱՐՆՈՒԴԱՐՅԱՆ

Երևանի Կ. Մարքսի անվան պոլիտեխնիկական ինստիտուտ

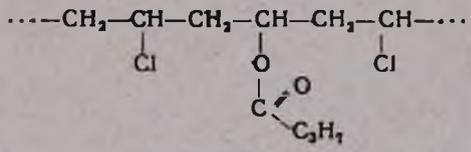
Ստացվել է 10 X 1967

Գարդել ենք, որ վինիլքլորիդի և վինիլքուտիրատի համատեղ պոլիմերացման արագությունը կախված է ջերմաստիճանից, պրոցեսի խորությունից և ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների հարաբերությունից: Վինիլքլորիդի պոլիմերացման ավելի փոքր ինդուկցիոն շրջան է նախորդում, քան վինիլքուտիրատի կամ համատեղ պոլիմերացմանը: Վինիլքուտիրատի զոնցենտրացիայի մեծացմամբ փոքրանում է ախիվացման էներգիան, որի հետևանքով էլ համատեղ պոլիմերացման արագությունը զերազանցում է առանձին պոլիմերացման արագությունը: Նրա ամենամեծ արժեքն ստացվում է ելանյութային մոնոմերների էկվիմոլեկուլային հարաբերության դեպքում: [©]

Համատեղ պոլիմերացման սկզբում վինիլքուտիրատի պարունակության անման հետ մեծանում է և պոլիմերի լուծույթի մածուցիկությունը, իսկ պոլիմերացման տեղոսի մեծացման հետ այն մնում է համարյա անփոփոխ:

Նկ. 6, ազ. 2, գրահան վկայագիր. 5:

Վինիլքուտիրատը հեշտությամբ պոլիմերանում է վինիլքլորիդի հետ՝ մոնոմերների ցանկացած հարաբերությամբ: Ստացված համատեղ պոլիմերների բաղադրությունն ու հատկությունները կախված են ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների հարաբերությունից և համատեղ պոլիմերացման պայմաններից: Համատեղ պոլիմերների կառուցվածքն արտահայտվում է



Ֆորմուլայով, որում առանձին մոնոմերային խմբերը պարբերաբար չեն կրկնվում:

Նախորդ աշխատանքում [1] բերված մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունների արժեքները ($r_1 = 1,75 \pm 0,08$, $r_2 = 0,55 \pm 0,05$) ցույց են տալիս, որ երկու տարբեր աճող ռադիկալների հետ փոխազդելիս վինիլքլորիդը ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլքուտիրատը [2]: Քանի որ $r_1 > r_2$, ապա սկզբնական շրջանում ստացված համատեղ պոլիմերը համեմատաբար ավելի հարուստ է վինիլքլորիդով, քան մոնոմերային խառնուրդը:

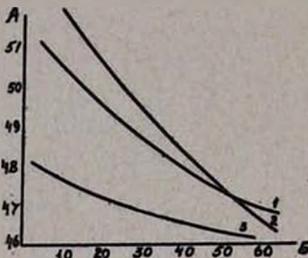
Փ Ո Ր Ծ Ն Ե Ա Կ Ա Ց Մ Ա Ս

Վինիլքլորիդի և վինիլքուտիրատի համատեղ պոլիմերացումը կատարել ենք զոդված ամպուլներում՝ ելանյութային խառնուրդի $0,100^{0}_{10}$ մոլային հա-

բարբրություններ, 30, 40, 50° ջերմաստիճաններում և ազդիզոկարագրաթվի դինիտրիլի ներկալություններ: Յուրաքանչյուր փորձում որոշվել է պոլիմերի ելքը կախված ժամանակից, քլորի պարունակությունը առանձին նմուշներում և նրանց նոսր լուծույթների մածուցիկությունը: Համատեղ պոլիմերի ելքը որոշել ենք լուծույթից էթիլ-ալկոհոլով նրա նստեցմամբ:

Վինիլբուտիրատի պարունակության մեծացման հետ համատեղ պոլիմերը դառնում է լավ լուծելի, ուստի նրա նստեցման համար ավանդի փոխարեն օգտագործել ենք սկիպիդար: Պոլիմերացումը կատարել ենք մութ տեղում ստատում, հաստատուն ջերմաստիճանում, $\pm 0,5^\circ$ ճշտությամբ:

Փորձերի արդյունքներն ամփոփված են 1—2 աղյուսակներում և 1—6 գծանկարներում:



Գծ. 1. Պոլիմերում Cl-ի պարունակության կախումը կոնվերսիայից. A — Cl-ի % համատեղ պոլիմերում, B — կոնվերսիայի %, վինիլբուտիրատի մոլ. % 1 — 10, 30°, 2 — 10, 50°, 3 — 50, 50°:

Պարզվել է, որ մոնոմերների կոնվերսիայի մեծացման հետ փոքրանում է Cl-ի պարունակությունը պոլիմերում. հետևաբար վինիլքլորիդը ավելի արագ է ռեակցիայի մեջ մտնում պրոցեսի սկզբում: Ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում այս օրինաչափությունն էլ ավելի ցայտուն է երևում (տես գծ. 1):

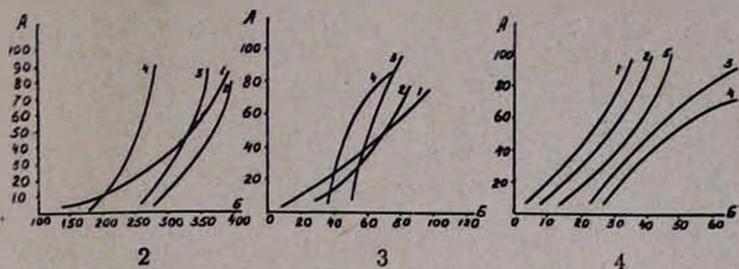
Որոշված է պոլիմերացման արագության փոփոխությունը կախված մոնոմերների հարաբերությունից, ջերմաստիճանից և պոլիմերացման խորությունից:

Արդյունքները ամփոփված են 2, 3 և 4 գծանկարներում:

Մաքուր վինիլբուտիրատը ցածր ջերմաստիճաններում պոլիմերացման համարյա չի ենթարկվում նույնիսկ 400 ժամից հետո 30°-ում, 40°-ում՝ 120 ժամից հետո, սկսում է պոլիմերանալ 10 ժամից հետո միայն 50°-ում: Մոնոմերային խառնուրդում վինիլբուտիրատի ավելացմամբ մեծանում է պոլիմերացման ինդուկցիոն շրջանը, սակայն պոլիմերացումն սկսվելուց հետո այն ընթանում է մեծ արագությամբ: Օրինակ, 30°-ում մաքուր վինիլքլորիդի պոլիմերիզացումն սկսվում է 100 ժամից հետո և 300 ժամում պոլիմերի տոկոսը կազմում է ընդամենը 31, 10% վինիլբուտիրատի պարունակության դեպքում այն սկսվում է 270 ժամից հետո և 340 ժամում պոլիմերի տոկոսը հասնում է 31-ի, 30%-ի դեպքում սկսվում է 250 ժամից հետո և 310%-ի է հասնում 310 ժամում, իսկ 40%-ի դեպքում՝ 180 ժամից հետո և 230 ժամում պոլիմերի տոկոսը հասնում է 31-ի, 270 ժամում՝ 90-ի:

Այսպիսով, վինիլքլորիդի և վինիլբուտիրատի համատեղ պոլիմերացման արագությունը գերազանցում է առանձին մոնոմերների պոլիմերացման արագության և վինիլբուտիրատի քանակության ավելացմամբ մեծանում է պոլիմերացման արագությունը, ընդ որում ամենամեծ արագությունը նկատվում է ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների էկվիմոլեկուլային հարաբերու-

թլան դեպքում: Այս կարելի է բացատրել, ըստ երևույթին, պոլիվինիլբուտիրատատի անող ռադիկալի տրտակարգ բարձր ռեակցիոն ակտիվությամբ, որը պայմանավորված է նրա աննշան ռեզոնանսային կալունությամբ, ինչպես վինիլացետատային անող ռադիկալի դեպքում (Q ֆակտորը՝ 0,02):

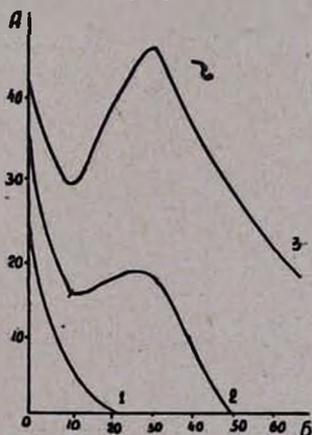


Գծ. 2. Համատեղ պոլիմերացման կինետիկ կորերը 30°-ում: A — պոլիմերի պարունակությունը, կշռ. %; B — ժամանակը, ժամ: Վինիլբուտիրատի մոլ. % 1 — 0, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 50:

Գծ. 3. Համատեղ պոլիմերացման կինետիկ կորերը 40°-ում: A — պոլիմերի պարունակությունը, կշռ. %; B — ժամանակը, ժամ:

Գծ. 4. Համատեղ պոլիմերացման կինետիկ կորերը 50°-ում: A — պոլիմերի պարունակությունը, կշռ. %; B — ժամանակը, ժամ:

Ջերմաստիճանի բարձրացմամբ մեծանում է պոլիմերացման արագությունը. եթե 30°-ում վինիլբուտիրոլին սկսում է պոլիմերանալ 100 ժամ տաքացնելուց հետո և 300 ժամում պոլիմերանում է ընդամենը 31 տոկոսով, ապա 40°-ում պոլիմերացումը սկսվում է 1 ժամից հետո և 31 տոկոսի է հասնում



Գծ. 5. Պոլիմերի ելքի կախումը խառնուրդի բաղադրությունից 40°-ում A — պոլիմերի բաղադրությունը, կշռ. %; B — վինիլբուտիրատի պարունակությունը, մոլ. %, 1 — 30 ժամ, 2 — 50 ժամ, 3 — 80 ժամ:

ընդամենը 50 ժամում: Այդ օրինաչափությունը դիտվում է նաև համատեղ պոլիմերացման դեպքում, ընդ որում 40°-ում նույնպես ամենամեծ արագությունը դիտվում է մոնոմերների էկվիմոլեկուլային հարաբերության դեպքում: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմամբ (50°) ընկնում է համատեղ պոլիմերացման արագությունը, մինչդեռ վինիլբուտիրոլի պոլիմերացման արագությունն աճում է և 35 ժամում հասնում է 95%-ի: Այս հակասությունը պարզելու համար ուսումնասիրել ենք մոնոմերների ակտիվացման էներգիաները տարբեր հարաբերությամբ խառնուրդները 40 և 50° պոլիմերացնելիս:

Պարզվեց, որ ակտիվացման էներգիան այնքան ավելի փոքր է, որքան սկզբնական խառնուրդում վինիլբրուտիրատի պարունակությունը մոտենում է 50 մոլային տոկոսի (տես գծ. 6): Ուստի պետք է ենթադրել, որ բարձր ջերմաստիճանում պոլիմերացման արագության առավելագույն արժեքի շեղումը էկվիմոլեկուլային հարաբերությունից դեպի վինիլբրուտիրատի պարունակության նվազումը կատարվում է շնորհիվ այն բանի, որ պոլիմերացման արագության վրա որոշակի ազդեցություն են ունենում շղթայի խզման և փոխանցման պրոցեսները [3]:

Պոլիմերացման տևողությունից կախված նրա արագության փոփոխությունը երևում է 5 գծանկարում: Կոնվերսիայի մեծացմամբ համատեղ պոլիմերացման արագությունն սկզբում ընկնում է, հասնում 'առավելագույնի' վինիլբրուտիրատի 30% պարունակության դեպքում, և ապա նորից ընկնում:

Աղյուսակ 1

Լուծույթների մածուցիկության կախումը կոնվերսիայից, ջերմաստիճանի և խառնուրդի սկզբնական բաղադրությունից [4, 5]

Պոլիմերացումը, 0/0	Լուծույթի կոնցենտրացիան, 0/0	Հոսման մասնակի (վրի)	η_{inh}	$\frac{\eta_{inh}}{C}$	Պոլիմերացումը, 0/0	Լուծույթի կոնցենտրացիան, 0/0	Հոսման մասնակի (վրի)	η_{inh}	$\frac{\eta_{inh}}{C}$
40°					50°				

Վինիլբրուտիրի առանց վինիլբրուտիրատի

8,90	0,2140	115,2	0,265	0,278
15,0	0,2038	122,0	0,298	0,421
20,2	0,2034	129,6	0,379	0,865
29,6	0,2122	138,7	0,475	0,218
40,0	0,2094	149,5	0,591	0,825

Վինիլբրուտիրատ 10% մոլային

4,50	0,2014	12,50	0,330	1,638	4,72	0,2108	117,0	0,245	1,125
8,95	0,2022	127,5	0,356	1,766	9,25	0,2122	120,0	0,278	1,297
16,71	0,2180	130,5	0,389	1,782	17,10	0,2098	123,5	0,315	1,502
21,20	0,2195	132,5	0,420	1,930	—	—	—	—	—
30,05	0,2022	135,0	0,437	2,131	31,25	0,2200	135,1	0,438	1,992
38,32	0,2012	135,5	0,441	2,182	37,60	0,2109	145,2	0,545	2,442
48,02	0,2102	135,0	0,438	2,032	48,8	0,2124	147,0	0,565	2,658
68,26	0,2220	134,5	0,430	1,935	70,0	0,2202	139,5	0,485	2,200

Աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ 40°-ում պոլիմերացման տոկոսի մեծացմամբ մեծանում է պոլիմերի նույն կոնցենտրացիայի լուծույթի մածուցիկությունը: Այսպես, օրինակ, վինիլբրուտիրի 8,9% պոլիմերացման խորության դեպքում բերված մածուցիկությունը կազմում է 1,278, իսկ 40-ի դեպքում՝ 2,825: Միևնույն պայմաններում համատեղ պոլիմերի (10% վինիլբրուտիրատ) բերված մածուցիկությունը պոլիմերացման սկզբում ավելի մեծ է, քան վինիլբրուտիրային պոլիմերի մածուցիկությունը: 50°-ի դեպքում պոլիմերացման խորացման հետ բերված մածուցիկության աճն ավելի զգալի է: Այդ պետք է բացատրել նրանով, որ բարձր ջերմաստիճանում պոլիմերացման խորացման հետ ստացվում են ավելի երկար շղթաներ:

Ինչպես մոնոմերների պոլիմերացման, այնպես էլ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ, ակտիվացման էներգիաները հաշվված են պրոցեսի սկզբնական շրջանի համար, որում կինետիկական կորերն ունենում են ուղղադիրժ բնույթ: Այդ նպատակով որոշվել են 40° և 50°-ում պոլիմերացման սեակցիայի արագութլան հաստատունները:

Պոլիմերացման պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի արժեքներից երեւում է, որ ելանյութային խառնուրդում վինիլըուտիրատի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ ակտիվացման էներգիան փոքրանում է:

Ելանյութային կառարված փորձերի տվյալներից և կինետիկական կորերից, հաշվել ենք պոլիմերացման պրոցեսի ակտիվացման էներգիան տարբեր հարարերութլամբ մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման համար:

Կառարված փորձերի և հաշվումների արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում:

Աղյուսակ 2

Արագութլան հաստատունների և ակտիվացման էներգիաների արժեքները

Վինիլքլորիդի և վինիլըուտիրատի հարարերութլուսնը ելանյութային խառնուրդում, (մոլ, %)	Խառնուրդի միջին մոլեկուլային կշիւր	Արագութլան հաստատուններ, $\frac{q}{մոլ \cdot ժամ}$		Ակտիվացման էներգիան
		40°	50°	
100,0	62,5	$9,45 \cdot 10^{-2}$	$39,21 \cdot 10^{-2}$	14244
90:10	66,65	$8,67 \cdot 10^{-2}$	$31,4 \cdot 10^{-2}$	13041
70:30	77,25	$21,7 \cdot 10^{-2}$	$29,4 \cdot 10^{-2}$	7217
50:50	88,25	$31,4 \cdot 10^{-2}$	$33,6 \cdot 10^{-2}$	495

КИНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛБУТИРАТОМ. II

М. А. ЧИЛИНГАРЯН, А. Е. АКОПЯН и М. Г. БАРХУДАРЯН

Резюме

Изучена кинетика сополимеризации винилхлорида с винилбутиратом.

Установлено, что полимеризация винилхлорида в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты требует меньшего индукционного периода, чем полимеризация винилбутирата и сополимеризация винилхлорида с винилбутиратом.

С увеличением концентрации винилбутирата в исходной смеси уменьшается энергия активации.

Сополимеризация протекает с максимальной скоростью при эквимолекулярном соотношении мономеров в исходной смеси: с увеличением температуры оно смещается в сторону уменьшения содержания винилбутирата.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Чилингарян, А. Е. Акопян, М. Г. Бархударян, Арм. хим. ж., 20, 428, (1967).
2. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, Москва, 1953.
3. ЖПХ, 28, 282 (1956).
4. R. A. Hayes, J. Polym. Sci., 11, 531 (1953).
5. В. Н. Рейх, Б. А. Фрайберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, Ленинград (1951).

УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

М. Г. БОЯХЧЯН, А. Е. АКОПЯН и О. С. ЭГИНЯН

Ереванский политехнический институт

Поступило 12 III 1966

Предложена упрощенная схема заполнения градиентной трубки, позволяющая получить калибровочную кривую всегда в виде прямой.

Рекомендуется титрационный метод определения плотности волокон, обеспечивающий быстроту и высокую точность измерения.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 8.

Плотность синтетических волокон—одна из важнейших характеристик, позволяющая устанавливать тонкие различия в надмолекулярной структуре волокон, видоизменения которых обусловлены условиями и режимом формирования, термической и химической обработки волокон.

Имеется ряд методов определения плотности синтетических волокон: пикнометрический [1], газометрический [2], основанный на измерении разности давлений определенного количества газа, подаваемого в вакуумированный сосуд, содержащий и не содержащий испытуемого волокна. Флотационный метод [3], предложенный Германсом, заключается в изменении плотности среды за счет повышения температуры среды, содержащей образец волокна, до достижения такого состояния, при котором образец переходит во взвешенное состояние; затем определяется плотность среды при данной температуре, а следовательно, и плотность волокна.

Разновидностью флотационного метода является градиентная трубка [4]. Этот метод основан на способности двух органических жидкостей с различной плотностью при смешивании образовывать вертикальный градиент, вследствие внутренней диффузии. Однако заполнение градиентной трубки путем вытеснения легкой жидкости тяжелой не всегда дает желаемый результат, так как сильно зависит от навыка исследователя. Метод градиентной трубки позволяет производить измерения с точностью до 0,001 и легко воспроизводим в лабораторных условиях, и поэтому устранение вышеуказанного недостатка имеет первостепенное значение.

Целью настоящей работы является разработка метода заполнения градиентной трубки, исключающего зависимость от навыка испытателя и позволяющего получать калибровочную кривую всегда в виде прямой. Кроме того, необходимо было подобрать методику определения плотности волокон, обеспечивающую быстроту и точность измерения.

Экспериментальная часть

Для калибровки градиентной трубки применяются полые стеклянные шарики с различным удельным весом. Исходя из желаемого интервала определения плотности, предварительно проводится грубый отбор шариков по весу и диаметру, а затем определяется их плотность с большой точностью титрационным методом, предложенным ВНИИВ [4].

При подборе жидкостей для заполнения градиентной трубки необходимо исходить из условия: жидкости инертны по отношению к волокну, т. е. волокно не должно набухать в их смеси, а хорошо смачиваться. Исходные жидкости перед употреблением должны быть обезвожены и обезвоздушены обычным методом.

Градиентная трубка заполняется при помощи установки, схема которой дана на рисунке 1.

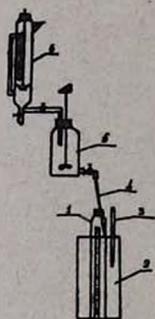


Рис. 1.

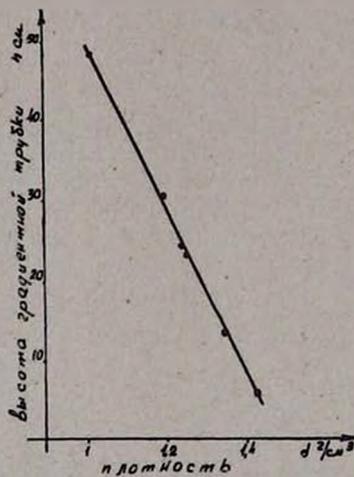


Рис. 2.

Градиентная трубка 1, цилиндрический сосуд диаметром 20—30 см и высотой 50—60 см с притертой пробкой, помещается в воздушный термостат 2. Смесь жидкостей в трубку 1 подается из смесителя 5, снабженного пропеллерной мешалкой, через капилляр 4. Предварительно подбирается капилляр 4, обеспечивающий скорость истечения жидкости, удовлетворяющую заданному изменению градиента плотности по высоте трубки. Затем производится точная калибровка капилляра и соответственно корректируется скорость подачи легкой жидкости из капельницы 6, конструкция которой обеспечивает постоянную скорость истечения независимо от изменения уровня жидкости. Одновременно с подачей смеси в градиентную трубку в смеситель 5 из капельницы 6 подается легкая жидкость.

После заполнения градиентной трубки производится ее градуировка, для чего в нее опускаются откалиброванные полые стеклянные шарики и строится калибровочная кривая: плотность — высота градиентной трубки.

На рисунке 2 приведена калибровочная кривая для смеси ксиол—четыреххлористый углерод при скорости истечения 5 мл/мин.

По описанной схеме заполнения градиентной трубки изменение плотности смеси по высоте трубки выражается отрезком прямой и не зависит от скорости истечения жидкости и числа оборотов мешалки. По литературным данным, для установления вертикального градиента требуется 48 часов. По предложенной схеме, трубка готова к испытанию сразу же после заполнения и градуировки. Срок службы трубки 5—7 дней.

Исследуемый образец волокна (абсолютно сухой) скатывается в виде шарика диаметром 2—3 мм. Образец должен быть подвергнут обезвоздушиванию. В наших условиях волокна подвергнуты обезвоздушиванию при остаточном давлении 100—150 мм рт. ст., что легко достигается при помощи водоструйного насоса, с одновременной пропиткой волокон легкой жидкостью. Подготовленный образец волокна осторожно пинцетом опускается в градиентную трубку. После установления образца на постоянном уровне замеряется его высота и по кривой определяется плотность.

Определение плотности волокон титрационным методом. Параллельно измерениям плотностей волокон в градиентной трубке проведены испытания по определению плотностей волокон титрационным методом. Этот метод применяется для определения плотности пленочных материалов [5]. Однако результаты испытаний показывают, что его можно рекомендовать также для определения плотности синтетических волокон.

Таблица

Плотности волокон, определенные в градиентной трубке и методом титрования

Исследуемые образцы	Плотность, г/см ³			Применяемые органические вещества
	градиентная трубка	метод титрования	литературные данные	
Поливинилспиртовое волокно				
а) термообработано в свободном состоянии при 210°, 7 мин.	1,325	1,330	1,26—1,36 [6]	ксилол + четыреххлористый углерод
б) подвергнуто горячей вытяжке на 40%, и термообработано в натянутом состоянии при 210°, 7 мин.	1,280	1,282		" "
Ацетатный шелк	1,330	1,335	1,30—1,35 [7]	" "
Лавсан	1,380	1,385	1,38 [8]	" "
Шерсть австралийская	—	1,330	1,28—1,33 [8]	" "
Найлон (полипропиленовое волокно)	—	0,920	0,91—0,92 [6]	спирт + вода
Воннэль (акриловое волокно)	—	1,14	1,13—1,17 [9]	вода + раствор хлористого бария 1,26
Капрон (полнамидное волокно)	—	1,12	1,14 [7]	вода + хлористый барий 1,26
Теторон (полиэфирное волокно)	—	1,385	1,38 [7]	ксилол + четыреххлористый углерод

Образец волокна, подготовленный к испытанию, как описано выше, вместе с легкой жидкостью переносится в стакан, помещенный на магнитной мешалке. При непрерывном перемешивании в стакан добавляется тяжелая жидкость. Момент всплытия образца принимается за конец титрования. Ареометром определяется плотность смеси, а следовательно, и плотность волокна.

Сравнение величин плотностей, полученных методом градиентной трубки и титрованием, с литературными данными, которые приводятся в таблице, показывает, что погрешность в измерении обоими методами не превышает 1,0%.

ՍԻՆՏԵՏԻԿ ՄԱՆՐԱԹԵԿԵՐԻ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՊԱՐՁԵՑՎԱԾ ՄԵԹՈԴ

Մ. Գ. ԲՈՅԱԽՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈՅԱՆ և Օ. Ս. ԷԳԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տվյալ աշխատանքում մշակված է գրադիենտ խողովակի լցման նոր, պարզ և հեշտութիւմբ իրականացվող սխեմա, Մշակված սխեմայով խորութիւն փոփոխման կախումը խողովակի բարձրութիւնից արտահայտվում է որպես ուղիղ գիծ: Խողովակը պատրաստ է փորձարկման լցնելուց և աստիճանավորելուց անմիջապես հետո:

Առաջարկվում է մանրաթելերի խորութիւնն որոշման տիտրացիոն եղանակ, որը ապահովում է չափման բարձր ճշտութիւն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Москва, 1963, стр. 131.
2. Jerzy, Wlochowicz Aepzej, РЖХ, 12П345, 1962.
3. P. H. Hermans, A. V. Vermaas, J. Polym. Sci., 1, 3156 (1946); E. A. Абрамова, О. Я. Буфетчиков, Н. П. Никитина, ЖПХ, 34, 2746 (1961).
4. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Химические волокна, № 1, 19 (1960).
5. E. C. Хорошая, Г. И. Ковригин, В. И. Алексеенко, Зав. лаб. № 2, 205 (1962).
6. Химические волокна Японии. Osaka, 1963.
7. Справочник по аналитическому контролю в производстве синтетических и искусственных волокон, Москва, 1957.
8. Справочник по шерстопрядению, Москва, 1963.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.856.1

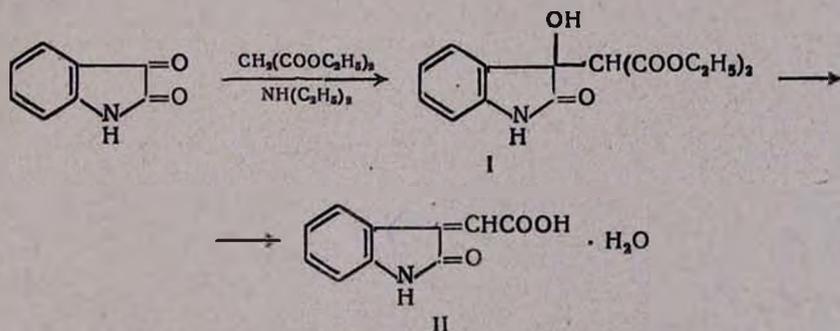
3-ДИЭТИЛМАЛОНИЛ-ДИОКСИНДОЛ И ПРОДУКТ
 ЕГО ОМЫЛЕНИЯ

Изатин, как известно, легко конденсируется с соединениями, содержащими активную метиленовую или метильную группу; образующиеся при этом производные диоксиндола легко дегидратируются.

Нами исследован продукт конденсации изатина с малоновым эфиром. Конденсация проводилась при комнатной температуре, при частом взбалтывании смеси 0,1 моля изатина, 60 мл малонового эфира и 12 мл диэтиламина. Белый осадок соединения (I) выделен через 16 часов. Получено 80% 3-диэтилмалонил-диоксиндола с т. пл. 156—158°. Найдено %: С 58,89; Н 5,83; N 4,13. $C_{15}H_{17}NO_6$. Вычислено %: С 58,63; Н 5,53; 4,56.

0,02 моля эфира I омылены спиртовым раствором 0,04 моля едкого натра сначала при комнатной температуре, а затем при кипячении. Соединение II выделено в виде моногидрата с выходом 55%.

Пурпурно-красная окраска продукта омыления, а также элементарный анализ свидетельствуют о том, что омыление сопровождалось дегидратацией и декарбоксилированием с регенерацией изатинового хромофора



В УФ спектре соединения II (см. рис., кривая 3), подобном спектру изатина (кривая 1), максимум поглощения смещен в длинноволновую сторону, что является следствием наличия бокового заместителя.

Второй пик поглощения, характерный для изатинового хромофора, в спектре соединения I (кривая 2) отсутствует.

В ИК спектре вещества II обнаружено поглощение в областях 1680, 1720 и 3200 см^{-1} ($\text{CO}_{\text{амид}}$, $\text{CO}_{\text{кв.рбок.}}$, NH , соответственно), а также широкое поглощение в области 3350—3600 см^{-1} (валентные колебания OH группы кислоты, воды, лактимной формы соединения II

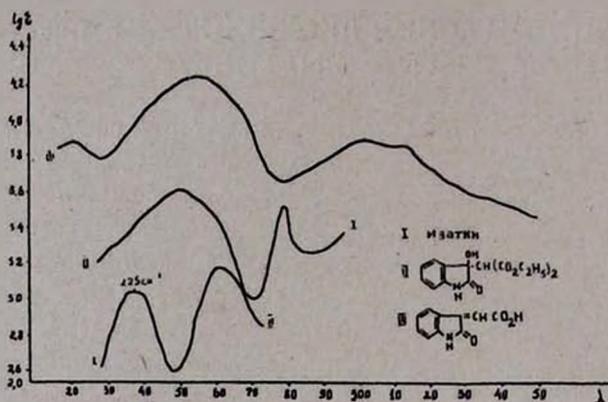
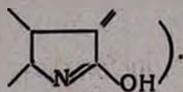


Рис.

Найдено также поглощение в области 3270 см^{-1} (деформационные колебания кислотной группы OH).

Г. Л. ПАПАЯН

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 VI 1968

ОБ АЛКАЛОИДАХ МАКА ПЕРСИДСКОГО

Мак персидский — *Papaver persicum* Lindl., отличается от принадлежащего к той же секции *Miltanthe* рода мака и хорошо изученного химически [1, 2, 3, 4] мака летучего лишь опушенностью корочки [5]. Широкая распространенность мака персидского в Армении, а также близость его к маку летучему побудили нас исследовать его алкалоидный состав.

Выделение и разделение суммы алкалоидов производилось по методу, описанному для мака летучего [1, 3]. Изучению подвергнуты отдельные части растения, собранного в районе озера Севан в фазу цветения. Данные по количественному определению суммы алкалоидов приведены в таблице.

Таблица

Части растения	Содержание суммы алкалоидов в % к весу сухого сырья
Все растение	0,42
Надземная часть	0,41
Корни	0,46
Листья	0,31
Стебли	0,54
Цветы и бутоны	0,50

При изучении полученных сумм методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое окиси алюминия (II степень активности, система растворителей: хлороформ — этанол, 30:1. проявитель — пары йода) обнаружена однородность всех частей растения. Во фракции нефенольных оснований обнаруживались пятна трех оснований с R_f 0,36; 0,48; 0,74. Во фракции фенольных оснований — наличие минимум трех алкалоидов с R_f 0,17; 0,27; 0,32.

Используя различие в растворимости как самих алкалоидов, так и их солей, удалось выделить из нефенольной фракции алкалоиды протопин (R_f 0,36), (+)-ремерин (R_f 0,74), (–)-фугапавин (R_f 0,48), а из фенольной фракции — (–)-армепавин (R_f 0,17). Идентификация выделенных алкалоидов производилась непосредственным сравнением с известными образцами. Фенольные основания с R_f 0,27 и 0,32 идентифицированы хроматографически с изофугапавином [2] и флорипа-

вином, соответственно. Главными алкалоидами фенольных и нефенольных сумм в количественном отношении являются (—)-армепавин и (—)-фугапавин.

Факт выделения ранее [1] из мака летучего (+)-ремерина, (—)-фугапавина, (—)-армепавина и (+)-флорипавина показывает, что близость мака персидского к маку летучему по морфологическим признакам сопровождается сходством алкалоидного состава.

По данным Кюна и Пфайфера [6] в маке персидском, интродуцированном в ГДР, обнаружены наряду с нуциферином, пронуциферином и сангвинарином также ремерин, фугапавин (мекамбрин), армепавин и протопин. Значительное совпадение наших данных с результатами, полученными Кюном и Пфайфером, свидетельствует об относительной устойчивости алкалоидного состава мака персидского.

И. С. ЕГИАЗАРЯН,
Н. С. КАГРАМАНЯН,
В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1968

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Ю. Юнусов, В. А. Мнацаканян, С. Т. Акрамов, ДАН УзССР, № 8, 43 (1961).
2. В. А. Мнацаканян, С. Ю. Юнусов, ДАН УзССР, № 12, 36 (1961).
3. С. Ю. Юнусов, В. А. Мнацаканян, С. Т. Акрамов, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 502 (1965).
4. В. А. Мнацаканян, А. Р. Мкртчян, Арм. хим. ж., 19, 466 (1966); А. Л. Миджоян, В. А. Мнацаканян, А. Р. Мкртчян, там же, 20, 376 (1967).
5. Флора Армении, т. I, 252, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1954.
6. L. Kuhn, S. Pfeifer, Die Pharmaz., № 8, 520 (1965).

ХРОНИКА

ՊՐՈՖԵՍՈՐ ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆ ԱԲԵԼՅԱՆՑ

(Մեկնում 120-ամյակի առթիվ)

Հարուստ Աբելյանցը բնական գիտությունների ասպարեզի անցյալ դարի երկրորդ կեսի և ներկա դարի առաջին քարոզի աչքի ընկնող հայ գիտնականներից էր: Ինչպես և գիտության ու մշակութի բազմաթիվ այլ աշխատավոր հայ գործիչներ, Աբելյանցը նույնպես զբաղված լինելով իր գիտելիքներն ու նույնը սեփական ժողովրդին ու երկրին ի սպաս դնելու հնարավորություններից, ստիպված էր գործել հայրենի երկրի սահմաններից դուրս, Շվեյցարիայում: Սակայն նա կտրված չէր հայրենիքից և իր ժողովրդից: գրավոր կապ էր պահպանում հայ շատ մտավորականների՝ Բաֆֆու, Գ. Գոռչյանի և ուրիշների հետ:

Շուրջ կեսդարյա բացառիկ ջանասեր ու անբասիր գիտա-մանկավարժական աշխատանքով նա նվաճեց իրեն հյուրընկալած երկրի գիտնականների և իր հազարավոր աշակերտների խոր հարգանքն ու սերը, իրենից հետո նրանց սրտերում և հիշողության մեջ թողնելով բարի անուն և հուշ:

* * *

Աբելյանցը ծնվել է 1849 թ. ապրիլի 13/25-ին, Վարդաբուր դուղում (Լոռի), գյուղացու ընտանիքում: Ուսման մեծ սերը նրան նախ բերում է Թիֆլիս՝ Ներսիսյան դպրոցը, որն ավարտելուց հետո, բարձրագույն կրթություն ստանալու իրավունք ձեռք բերելու համար նա ավարտում է նաև պետական գիմնազիան, ապա գերմանական հնագույն՝ Հելդելբերգի առաջնակարգ համալսարանը: Այստեղ, 1865—1869 թթ. այնպիսի հռչակավոր գիտնականների մոտ, որպիսիք էին Բունզենը, Հելմհոլցը, Կիրխոֆը, նա ձեռք բերեց հրաշալի բնագիտական կրթություն, իսկ քիմիական կրթության մի մասն էլ նա ստացավ 1869—1872 թթ. Շվեյցարիայի Ցյուրիխ քաղաքում, աշխատելով օրգանիկ քիմիկոս պրոֆեսոր Վիլիգենիուսի մոտ:

Ցյուրիխի համալսարանն ավարտելուց և քիմիայի դոկտորի դիպլոմ ստանալուց հետո ընդունակ և աշխատասեր երիտասարդ Աբելյանցը նշանակվել է համալսարանի քիմիական լաբորատորիայի կառավարիչ և պրիվատ-դոցենտ, ստանալով դասախոսություններ կարգալու իրավունք: Նրա առաջին դասախոսությունը համալսարանում կայացել է 1873 թ. հունվարի 18/30-ին, 1877—1884 թթ. Աբելյանցը եղել է նաև Ցյուրիխի կանտոնալ (նահանգային) քիմիկոս: 1884 թ. նշանակվել է քիմիայի էքստրա-օրդինար պրոֆեսոր, իսկ 1890 թվականին՝ օրդինար պրոֆեսոր: 1892—1894 թթ. նա միաժամանակ եղել է նաև փիլիսոփայական ֆակուլտետի ղեկավար:

Նրկար տարիները ընթացքում Արեւլանցի տանջող սրտի հիվանդութիւնը նրան ստիպեց 1921 թ. ապրիլի 15-ին թողնել պրոֆեսորի պաշտոնը, իսկ նույն տարվա հոկտեմբերի 11-ին անսպասելիորեն կտրեց նրա կյանքի թելը: Թաղված է Յուրիխում:

* * *

Գիտական երկու օջախների՝ Հելլգերիգի և Յուրիխի ականավոր դիտանականներից ստացած հոգևոր սնունդը պայմանավորեց Արեւլանցի գիտական-մանկավարժական գործունեութիւնն ու յորտը: Եթե օրգանական քիմիայի հետ սերտ շփման շնորհիվ էր, որ իր գիտական գործունեութիւնն ավելի ուշ շրջանում նա զբաղվեց հետազոտութիւններով օրգանական քիմիայի բնագավառում (քլորիթերներ, բարձր ածիաջրածիններ և այլն), ապա, ըստ երկվութիւն, Բունզենից էր գալիս անալիտիկ քիմիային նախապատվութիւն տալու, առանձին սիրով գիտութիւնն այդ բնագավառին նվիրվելու նրա որոշումը և հիմնականում այդ բնագավառում էլ իր գործունեութիւնը ծավալելը:

Արեւլանցն առաջին հերթին դասախոս էր: Ավելի քան 40 տարի նա դասավանդել է Յուրիխի համալսարանում: Այդ բարձրագույն կրթական հաստատութիւնը թեև խոշորագույններից չէր*, բայց եվրոպական համալսարաններից առաջինն էր, որ կանանց սեռին թույլ էր տվել մուտք գործել համալսարան:

Արեւլանցը դասախոսում էր բժշկական և փիլիսոփայական ֆակուլտետներում՝ ապագա բժիշկների և ուսուցիչների համար և ղեկավարում էր լաբորատորիական գործնական աշխատանքները, անձամբ տալիս ու հետևում լաբորատորիական ուսուցմանը: Հազարավոր ուսանող-ուսանողուհիներ սիրով ունկնդրել են նրա դասախոսութիւններին և հաճախել նրա լաբորատորիաները, ձեռք բերել մասնագետ քիմիկոսի որակ:

Իր պարտականութիւնները Արեւլանցը կատարել է, շվեյցարացի հուշակավոր քիմիկոս Կարերի արտահայտութեամբ, պարտքի գիտակցութեամբ, սիրով: Եմինչև վերջ երիտասարդի ջանասիրութեամբ, մեծագույն բարեխղճութեամբ... Իր աշակերտների և պաշտոնակիցների հիշողութիւնն մեջ նա մնում է որպես մի մարդ, որը համեստ և անկեղծ, հազվագլուտ ջանասիրութեամբ և մեծագույն սիրով նվիրվեց իր դասախոսական կոչմանը և իր ողջ աշխատանքն ու եռանդը ի սպաս դրեց համալսարանին» (Կարեր, մահախոսական, 1922 թ.):

Արեւլանցն զբաղվել է նաև բեղմնավոր գրական-գիտական աշխատանքով: Նրա գրչի տակից դուրս են եկել մեծ թվով աշխատութիւններ: Նրա վերամշակած Շտեդլեր-Կոլբի քիմիական քանակական անալիզի դասագիրքը հրատարակվել է շատ անգամ, նաև նրա մահից հետո: Նրա ուսումնասիրութիւնները հանգեցրել են նաև գործնական կիրառութիւնների: Օրինակ՝ նավթի բոցավառման ջերմաստիճանի մասին նրա աշխատութիւնները հանգեցրին այն ժամանակ կիրառական կարևորութիւն ունեցող նավթի փորձարկման ապարատի պատրաստելուն:

* Այդ նույն թվականին Գերմանիայի 20 համալսարաններից յուրաքանչյուրում սովորում էր միջին հաշվով 800 ուսանող:

Արևլանցի ընդարձակ գիտելիքները սննդամթերքի և համեմունքանյութերի հետազոտութիւնների ընագավառում, որոնց արդյունքները թարգմանվել են ալլ լեզուներով, բազմիցս արժանացել են բարձր գնահատականների:

Ափսոսանքով հրաժարվելով պաշտոնից, մարմնով տկար, բայց հոգով դու առույգ ու աշխույժ գիտնականը մեծ հույսեր ուներ արժանավորապես փաստակած իր ազատ ժամանակը՝ կլանքի մնացած ժամանակամիջոցը լրացնել գիտական հետազոտութիւններով: Սակայն անսպասելի մահը խափանեց նրա նվիրական ցանկութիւնը:

Վ. Դ. ԱԶԱՏԵԱՆ

Ըճգեաճուր և Ֆիզիկական Բիւմիա

Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Զ. Մաքրաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Սենյակայինից արվելի բարձր ջերմաստիճաններում գազ ֆազում բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացման ընթացքում առաջացող ֆենոլի կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները 379

Ս. Լ. Մխիթարյան, Զ. Զ. Զարիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան — Գերօքսիդ—ամին սեռոսիմների՝ որդես պոլիմերացման հարուցիչներ ուսումնասիրությունը III. Շքթայի հատման մեխանիզմի փոփոխությունը վինիլացետատի պոլիմերացումը բենզոլիպերօքսիդ—տրեթեթանոլամինով հարուցելիս 384

Լ. Վ. Խաճակյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան — Թերմիզայնություն մի քանի ածանցյալներին մոլեկուլային առոցիարիաների ուսումնասիրություն Ի՛ի սպեկտրոսկոպիայի մեջնոցով 389

Օրգանական Բիւմիա

Մ. Զ. Ավետյան, Լ. Լ. Նիկողոսյան, Ս. Գ. Մացոյան — Վինիլացետիլենային ցիկլոպոլիմերների սինթեզը և ռադիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրությունը 395

Զ. Ա. Հարոյան, Մ. Զ. Կալցրիկյան, Լ. Ա. Գրիգորյան — Գիմիդիդի ածանցյալներ, 2-Մեթիլմերկապտո-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)քլորպրիմիդիլենների մոնոամինա- և մոնոհիդրազինաածանցյալներ 401

Զ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան, Ռ. Գ. Մխիթ-Օհանջանյան, Վ. Վ. Լեդյան — Օ-Քլորալկոքսիբենզոլների քլորմեթիլում և մի քանի երկ-(3-քլորեթիլ)ամինների սինթեզ 406

Ս. Զ. Վարդանյան, Է. Լ. Ասոյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան — Վինիլացետիլենի քիմիա, LXXXIV. 3-էթիլենիլ-2,2,5,5-տետրամեթիլ-տետրահիդրոֆուրան-3-ոլի սինթեզ և նրա փոխարկումները 414

Է. Գ. Դարբինյան, Ա. Խ. Մախմուդյան, Ս. Գ. Մացոյան — Ադոլներ ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ: V. Ալիլբաեդակաված 3-վինիլպիրազոլիններ սինթեզ 421

Ս. Գ. Աղբալյան, Ա. Զ. Նշանյան — Առաջնային և երկրորդային ենամինների առակցիանները: III. Ցիկլիկ կետոնների առիլների առակցիան էլեկտրֆիլ օլեֆինների հետ 425

Գ. Ա. Գալոյան, Ս. Գ. Աղբալյան, Զ. Տ. Նստյան — Էնոլացվող կարբոնիլ խումբ պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների առակցիանները: IV. 1-Յենիլ-3-մեթիլ-5-պիրազոլինի և 1-ֆենիլ-5-մեթիլ-3-պիրազոլինի առակցիանները սուլֆոթթթուների քլորանհիդրոլիզի հետ 430

Քիմիական սեխնոլոգիա

Լ. Ա. Գասպարյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Զ. Ս. Թարխանյան, Ռ. Մ. Մնացականյան, Թ. Կ. Մանուկյան, Ս. Ս. Ղազարյան, Մ. Զ. Իերուսալիմսկայա — Ացետիլենի հիդրոքլորման առակցիայի ուսումնասիրությունը պղնձի մոնոքլորիդի լուծույթներում: II. 434

Զ. Ն. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Լ. Զ. Սարգսյան, Զ. Խ. Սարգսյան, Ս. Խ. Գեորգյան — Գոլվինիլֆորմալի ստացում: I. Պառնուրդների ազդեցությունը վինիլացետատի համառոտ պոլիմերացման վրա 442

Մ. Ա. Զիլինգարյան, Զ. Ն. Հակոբյան, Մ. Զ. Բարխուդարյան — Վինիլքլորիդի և վինիլբուտադիենի համատեղ պոլիմերացման կինետիկան: II. 447

Մ. Գ. Բոյախյան, Զ. Ն. Հակոբյան, Օ. Ս. Էջինյան, — Սինթետիկ մանրաթելերի խառնվածի որոշման պարզեցված մեթոդ 453

Նամակներ խմբագրությանը

Զ. Լ. Գապայան — 3-Դիէթիլմալոնիլ-դիօքսիդոլ և նրա օճառացման պրոդուկտը 457

Ի. Ս. Նիկոլարյան, Ն. Ս. Կարամանյան, Վ. Ա. Մնացականյան — Գարուհական կապուչի ալկալոիդների մասին 459

Խ ո ճ Ի կ տ

Վ. Գ. Ազատյան — Գրոֆեսոր Զ. Աբելյանց 461

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Г. Л. Григорян, А. А. Мантациян, А. Б. Налбандян</i> — Кинетические закономерности накопления фенола в процессе фотохимического окисления бензола в газовой фазе при температурах выше комнатной	379
<i>С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян</i> — Изучение перекись-аминных систем как инициаторов радикальной полимеризации. III. Изменение механизма обрыва цепи при иницировании полимеризации винилацетата системой перекись бензоила-триэтанолламин	384
<i>Л. В. Хажакян, Т. Р. Овсепян</i> — Исследование молекулярных ассоциаций некоторых производных тиомочевины методом ИКС	389

Органическая химия

<i>М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацюкян</i> — Синтез и изучение радикальной полимеризации винилацетиленовых циклопропанов	395
<i>А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян</i> — Производные пиримидина. VII. Моноамино- и моногидразинопроизводные 2-метилмеркапто-5-(<i>n</i> -алкоксисбензил)хлорпиримидинов	401
<i>А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджянян, В. В. Ледяев</i> — Хлорметилирование <i>o</i> -хлоралкоксисбензолов и синтез некоторых бис-(β -хлорэтил)аминов	406
<i>С. А. Вартамян, Э. Л. Асоян, В. Н. Жамагорцян</i> — Химия винилацетилена. LXXXIV. Синтез и превращения 3-этинил-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ола	414
<i>Э. Г. Дарбинян, А. Х. Махмудян, С. Г. Мацюкян</i> — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. V. Синтез алкилзамещенных 3-винилпирозолинов	421
<i>С. Г. Азбальян, А. О. Ншанян</i> — Реакции первичных и вторичных енаминов. III. Реакции анилов циклических кетонов с электрофильными олефинами	425
<i>Г. А. Галоян, С. Г. Азбальян, Г. Т. Есаян</i> — Реакции гетероциклических соединений, содержащих енолизирующую карбонильную группу. IV. Реакция 1-фенил-3-метилпиразолона-5 и 1-фенил-5-метилпиразолона-3 с хлорангиридами сульфокислот	430

Химическая технология

<i>Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, М. Г. Иерусалимская</i> — Исследование гидрохлорирования ацетилена в растворах хлористой меди. II.	434
<i>А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Д. Х. Саркисян, С. Х. Геворкян</i> — Получение поливинилформала. I. Влияние примесей на гомогенную полимеризацию винилацетата	442
<i>М. А. Чилингарян, А. Е. Акопян, М. Г. Бархударян</i> — Кинетика совместной полимеризации винилхлорида с винилбутиратом. II.	447
<i>М. Г. Бояхчян, А. Е. Акопян, О. С. Эгинян</i> — Упрощенный метод определения плотности синтетических волокон	453

Письма в редакцию

<i>Г. Л. Папаян</i> — 3-Диэтилмалонил-диоксиндол и продукт его омыления	457
<i>И. С. Егиазарян, Н. С. Каграманян, В. А. Мнацаканян</i> — Об алкалоидах мака персидского	459

Хроника

<i>В. Д. Азатян</i> — Профессор Арутюн Абеянюц	461
--	-----

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>G. L. Grigoryan, A. A. Mantashyan, A. B. Nalbandyan</i> — Kinetic Regularities of Phenol Accumulation in Vapour Phase Photochemical Oxidation of Benzene at High Temperatures	379
<i>S. L. Mkhitarian, O. A. Chaltikyan, N. M. Belleryan</i> — Peroxide—Amine Systems as Radical Polymerization Initiators. III. Chain Breaking Mechanism in Vinylacetate Polymerization Initiation by Benzoyl Peroxide—Triethanolamine	384
<i>L. V. Khazhakyan, T. R. Ousepyan</i> — IRS Studies on Molecular Association of some Thiourea Derivatives	389

Organic Chemistry

<i>M. G. Avetyan, L. L. Nikogosyan, S. G. Matsoyan</i> — Synthesis and Radical Polymerization of Vinylacetylenic Cyclopropanes	395
<i>A. A. Aroyan, M. A. Kaldrikyan, Z. A. Grigoryan</i> — Pyrimidine Derivatives. VII. Monoamine- and Monohydrazine Derivatives of 2-Methylmercapto-5-(<i>p</i> -alkoxybenzyl)chloropyrimidines	401
<i>A. A. Aroyan, T. R. Ousepyan, R. G. Melik-Ogandzhanyan, V. V. Ledyayev</i> — Chloromethylation of <i>o</i> -Chloroalkoxybenzenes and Synthesis of some bis-(β -Chloroethyl)amines	406
<i>S. A. Vartanyan, E. L. Asoyan, V. N. Zhamagortsyan</i> — Vinylacetylene Chemistry. LXXXIV. Synthesis and Transformations of 3-Ethynyl-2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran-3-ol	414
<i>E. G. Darbinyan, A. Kh. Makhmuryan, S. G. Matsoyan</i> — Synthesis of Azoles Derivatives and their Polymers. V. Synthesis of Alkyl-Substituted 3-Vinylpyrazolines	421
<i>S. G. Agbalyan, A. O. Nshanyan</i> — Reactions of Primary and Secondary Enamines. III. Cyclanones Anils Reactions with Electrophilic Olefines	425
<i>G. A. Galoyan, S. G. Agbalyan, G. T. Esayan</i> — Reactions of Heterocyclic Compounds Containing an Enolising Carbonyl Group. IV. 1-Phenyl-3-methylpyrazolone-5 and 1-Phenyl-5-methylpyrazolone-3 Reactions with Sulphochlorides	430

Chemical Technology

<i>L. A. Gasparyan, N. G. Karapetyan, A. S. Tarkhanyan, R. M. Mnatsakanyan, T. K. Manukyan, S. S. Kazazyan, M. G. Jerisalmiskya</i> — Studies on Acetylene Hydrochlorination in Copper Monochloride Solutions. II.	434
<i>A. E. Akopyan, M. B. Ordyan, L. A. Sarkisyan, D. Kh. Sarkisyan, S. Kh. Gevorkyan</i> — Polyvinylformal Production. I. Effect of Admixtures on Homogeneous Polymerization of Vinylacetylene	442
<i>M. A. Chillingaryan, A. E. Akopyan, M. G. Barkhudaryan</i> — Kinetics of Vinylchloride Copolymerization with Vinylbutyrate. II.	447
<i>M. G. Boyakhchyan, A. E. Akopyan, O. S. Egtinyan</i> — A Simplified Synthetic Fibre Density Determination Method	453

Letters to the Editor

<i>G. L. Papayan</i> — 3-Diethylmalonyldioxindol and its Saponification Product	457
<i>I. S. Egtazaryan, N. S. Kagramanyan, V. A. Mnatsakanyan</i> — Alkaloids of Persian Poppy	459

C h r o n i c l e

<i>V. D. Azatyan</i> — Professor Arutjun Abelyants	461
--	-----