

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալլալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մկրտչյան, Հ. Հ. Ջալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանդեկյան (պատ. թարգմանիչ), Տ. Վ. Գրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

ԽՄԲԱԳԲԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ, ԲԱՐԵԿԱՄՈՒԹՅԱՆ, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.571.9+543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ
 АЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАХ МЕТОДОМ ИКС

Ф. С. КИНОЯН и А. В. МУШЕГЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

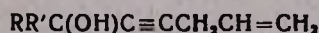
Поступило 3 VII 1969

Изучением интенсивности поглощения ассоциированных ОН-групп диметил-, метил-, этил-, диэтил- и метилбутилаллилэтинилкарбинолов при различных концентрациях и температурах в растворителе CCl_4 установлено, что ассоциации гидроксильных групп межмолекулярного типа. Исходя из значений энергий водородной связи в сопряженных и несопряженных системах установлено, что энергия водородной связи в последних больше энергии водородных связей сопряженных систем. Разность этих величин может стать мерой энергии делокализации π -электронов в сопряженных системах.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

В ранее опубликованных работах [1, 2] нами было показано, что энергия водородных связей в некоторых третичных винилацетиленовых карбинолах сильно зависит от стерических препятствий, а именно, с увеличением объема алкильных групп уменьшается энергия водородных связей. Так как сопряжение между винильной и ацетиленовой группами должно сильно сказываться на полярности ОН-группы, интересно было исследовать характер водородных связей в некоторых третичных аллилэтинилкарбинолах, синтез и превращения которых описаны ранее [3]. На рисунке 1 приведены ИК спектры некоторых аллилэтинилкарбинолов. Интерпретация основных частот, относящихся к ОН, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$ группам, дана в таблице 1.

Таблица 1



R	R'	Название вещества	$\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{CH}(\text{в})}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{CH}}, \text{см}^{-1}$
CH_3	CH_3	ДМАЭК	3260—3450	2230	1640	985, 910	3090, 3015
CH_3	C_2H_5	МЭАЭК	3340—3460	2230	1640	985, 910	3090, 3015
C_2H_5	C_2H_5	ДЭАЭК	3380—3450	2230	1640	990, 910	3090, 3015
CH_3	C_4H_9	МБАЭК	3360—3450	2230	1640	990, 915	3090, 3015

Влияние разбавления в растворителе CCl_4 (0,05—0,25M) на поведение ассоциированных ОН-групп привело к заключению, что характер ассоциации типа межмолекулярных водородных связей* (рис. 2). А исходя из наклона кривых $\lg A/C$ был вычислен коэффициент молярного поглоще-

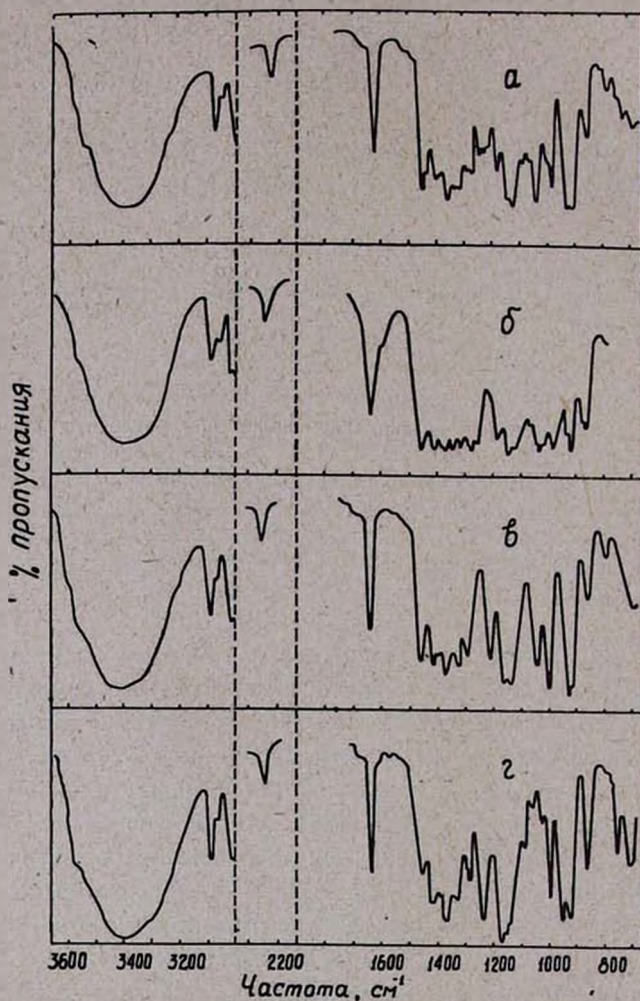


Рис. 1. а — $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$;
 б — $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$;
 в — $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$;
 г — $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$.

ния, который соответствует следующим значениям: ДМАЭК—0,93, МЭАЭК—0,81, ДЭАЭК—0,75 и МБАЭК—0,66 ($\text{г}^{-1}\text{мол}^{-1}\text{см}^2$). Полученные данные показывают, что с разбавлением концентрации межмолекулярных ассоциаций убывают в ряду: ДМАЭ > МЭАЭК > ДЭАЭК >

* Для определения характера водородных связей опыты производились при различных концентрациях и постоянном произведении $c \cdot l$.

>МБЭК. Вычисление энергии межмолекулярных водородных связей проведено по ранее описанному методу [2] (табл. 2). Определение про-

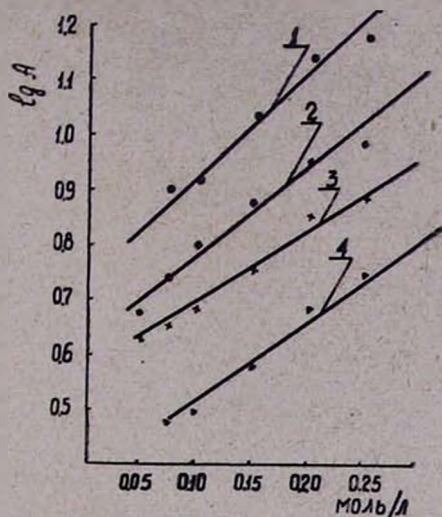


Рис. 2. 1 — ДМАЭК; 2 — МЭАЭК;
3 — МБАЭК; 4 — ДЭАЭК.

ведено для 0,1 моль/л концентрации в CCl_4 при 298—348°K (рис. 3). При сопоставлении энергий водородных связей третичных винилэтинил-

Таблица 2

Энергии водородных связей

Вещество	Раствори- тель	Концентр., моль/л	Т., °K	Энергия вод. связи, ккал/моль
ДМАЭК	CCl_4	0,1	298—348	4,32
МЭАЭК	CCl_4	0,1	298—348	3,54
ДЭАЭК	CCl_4	0,1	298—348	3,03
МБАЭК	CCl_4	0,1	298—348	2,65

карбинолов и аллилэтинилкарбинолов получена корреляционная зависимость между энергией водородных связей и третично алкильными группами (рис. 4). Как видно из полученных данных, в обоих случаях энергия водородных связей увеличивается с уменьшением объема алкильных групп, но с другой стороны, энергия водородных связей сопряженных систем меньше, чем несоединенных карбинолов. Последнее объясняется уменьшением электронной плотности на ацетиленовой группировке, вследствие чего уменьшается полярность гидроксильной группы. Исходя из этого, можно прийти к заключению, что разность энергии водородных связей несоединенных и сопряженных систем выражает делокализацию π -электронов:

$$\Delta E (\text{МБ}) - 0,2, \quad \Delta E (\text{ДЭ}) - 0,7, \quad \Delta E (\text{МЭ}) - 0,9 \text{ ккал/моль.}$$

Разницу для различных ΔE можно объяснить как изменением электродонорных свойств замещенных алкильных групп, так и различ-

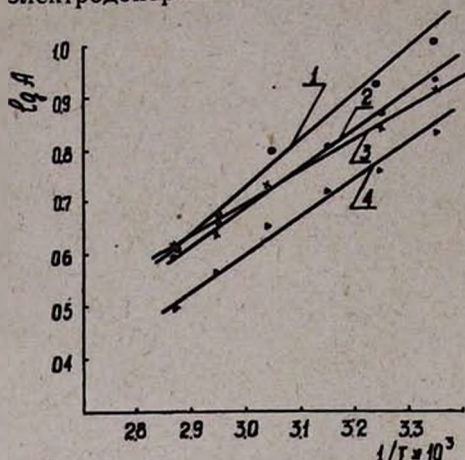


Рис. 3. 1 — ДМАЭК; 2 — МЭАЭК; 3 — МБАЭК; 4 — ДЭАЭК.

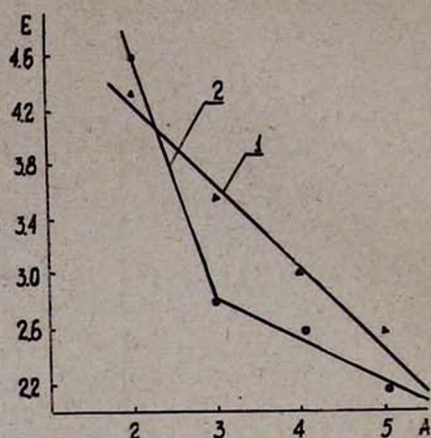


Рис. 4. А — число углеродных атомов в радикалах, связанных с третичным углеродом: 1 — несопряженная система; 2 — сопряженная система.

ной способностью ОН-групп к внутреннему вращению. По-видимому, этим и объясняется тот факт, что диметилзамещенные системы вследствие образования хелатных соединений не подчиняются указанной выше закономерности.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱԼԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ԶՐԱՄՆԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԻԿՍ ՄԵԹՈԴՈՎ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ-, մեթիլէթիլ-, դիէթիլ- և մեթիլ-բուտիլ-ալիլ-էթինիլկարբինոլների հիդրօքսիլ խմբի վարքը կախված ինչպես CCl_4 -ում լուծույթի կոնցենտրացիայից, այնպես էլ ջերմաստիճանից: Ցույց է տրված, որ ՕՆ-խմբի ասոցումը հիմնականում միջմոլեկուլային է: Կինետիկական չափումների միջոցով որոշված է ջրածնային կապի էներգիան: Ցույց է տրված, որ ջրածնային կապի էներգիան փոքրանում է ալիլի խմբերի ծավալի մեծացման զուգընթաց: Վերջինս լավ համապատասխանում է կինետիկական չափումներից ստացված տվյալներին:

Ելնելով զուգորդված և չզուգորդված կարբինոլների ջրածնային կապի էներգիայի արժեքներից, ցույց է տրված, որ չզուգորդված սիստեմներում ջրածնային կապի էներգիան մեծ է զուգորդված սիստեմի նկատմամբ: Զրածնային կապի էներգիայի տարբերությունը կարող է բավարար չափանիշ հանդիսանալ զուգորդված սիստեմում π -էլեկտրոնային դեռկալիզացիայի էներգիան որոշելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Мормян, Ф. С. Киноян, Высокомолекуляр. соед., 7, 1159 (1965).
2. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Каралетян, Арм. хим. ж., 21, 753 (1968).
3. С. К. Пиренян, Ф. С. Киноян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 23, 140 (1970).

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФТОРБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ФТОРИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. МАРГАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР,
 Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 7 III 1968

Прозрачные фторбериллатные стекла, активированные редкоземельными фторидами (0,02 и 0,05 мол. %), обладают более высокой радиационной устойчивостью по сравнению со стеклами, не содержащими редкоземельных фторидов. Большой эффект устойчивости получен для стекол с SmF_3 , YbF_3 , EuF_3 . Церий ухудшает радиационную устойчивость фторбериллатных стекол.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 21.

Длительное воздействие на стекло солнечным светом, ультрафиолетовыми, рентгеновскими или гамма-лучами вызывает появление окраски в стекле. Это явление получило название соляризации.

Интерес к соляризации стекол особенно усилился в последние годы в связи с широким использованием стекол в работах с ультрафиолетовыми, рентгеновскими, гамма и другими радиоактивными излучениями. Как отмечают многочисленные авторы, процесс окрашивания стекол под влиянием ионизирующей радиации обратим: при нагревании стекла теряют окраску [1—5]. Под действием радиации в стекле происходит несколько различных процессов и окрашивание стекла является суммарным эффектом. Основными являются следующие процессы:

1. изменение валентности красящих ионов, присутствующих в стекле;
2. захват электронов ионами, с образованием нейтральных атомов;
3. захват электронов микродефектами структуры стекла.

Изучение действия радиации на стекла, а также исследование ионных кристаллов привели к выводу, что третьей причиной окрашивания стекол под действием радиации является образование полос поглощения, связанных с электронами, локализованными на различных уровнях, что связано с наличием дефектных участков в стеклообразующей сетке [6—11]. В этом аспекте значительный интерес представляют новые, не содержащие кислорода, фторбериллатные стекла [12, 13].

Устойчивость фторбериллатных стекол к действию жестких излучений изучена крайне мало. Известны только работы советских исследователей [14—16]. Поведение активированных фторбериллатных стекол под действием гамма-излучения почти не изучалось. Радиационная устойчивость фторбериллатных стекол, активированных редкоземельными фторидами, имеет практическое значение для получения устойчивых ультра-

фиолетовых светофильтров и стекол, работающих при высоких частотах спектра. Для исследования нами были синтезированы фторбериллатные стекла, составы которых представлены в таблице.

Таблица

№	Составы исследуемых стекол					
	Составы, мол. %					
	BeF ₂	AlF ₃	CaF ₂	SrF ₂	MgF ₂	KF
1	35	20	20	15	10	—
2	49	15	12	—	—	24
3	54	10	12	—	—	24

Способ синтеза фторбериллатных стекол и методика приготовления образцов описаны ранее [15, 16]. Добавки редкоземельных фторидов вводили в количестве 0,01, 0,02, 0,05 и в некоторых случаях до 1 мол. % сверх 100. Источником гамма-радиации служил Co^{60} , $E = 1,3 \text{ Мэв}$. Образцы были облучены дозой в 10^3 , 10^5 и 10^6 р .

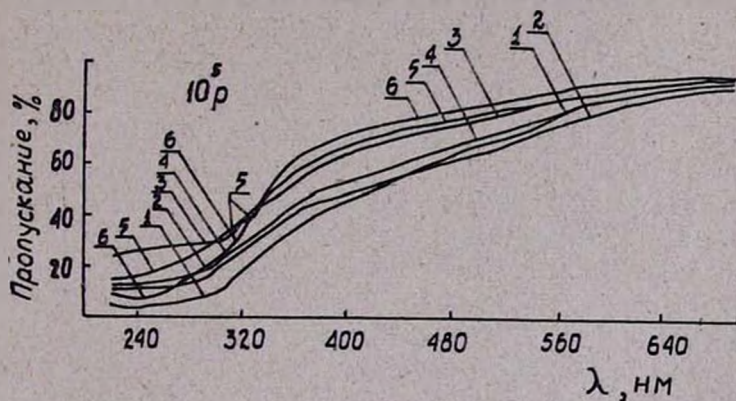


Рис. 1. Кривые прозрачности фторбериллатных стекол № 1, облученных в 10^5 р : 1—исходное стекло; 2—стекло с NdF_3 ; 3—с SmF_3 ; 4—с PrF_3 ; 5—с YbF_3 ; 6—с EuF_3 . Содержание редкоземельных фторидов — 0,02 мол. %.

На рисунке 1 представлены кривые прозрачности фторбериллатных стекол № 1 (табл.), облученных в 10^5 р ; толщина образцов 5 мм. Здесь (рис. 1) активаторы—фтористые неодим, самарий, празеодим, иттербий и европий, взяты в количестве 0,02 мол. % сверх 100. При длине волны 220 нм исходное стекло № 1 (кр. 1) пропускает 6%, а стекла с активаторами обладают значительной прозрачностью. При 340 нм и больше максимальное значение пропускания имеют стекла, активированные EuF_3 , YbF_3 и SmF_3 .

На рисунке 2 представлены спектры пропускания облученных образцов стекла № 1, активированного и другими редкоземельными фторидами: гадолиния, тербия, эрбия, церия, в количестве 0,02 мол. %

сверх 100. Одновременно представлены и стекла с содержанием 0,01 мол. % EuF_3 и 0,05 мол. % SmF_3 . Толщина образцов 5 мм. Доза облучения 10^5 р. Своеобразно ведут себя ионы церия (кр. 7, рис. 2). Стекла, активированные фтористым церием, обладают более низкой радиационной устойчивостью, по сравнению с исходным стеклом. Это явление хорошо объясняется при рассмотрении многобериллиевых щелочных стекол (состав № 2, табл.), активированных фтористым церием.

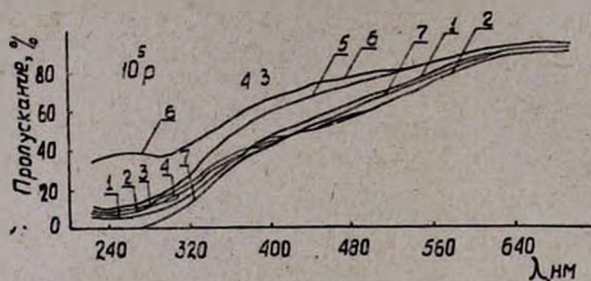


Рис. 2. Кривые прозрачности фторбериллатных стекол № 1, облученных в 10^5 р: 1 — исходное стекло; 2 — стекло с GdF_3 (0,02 мол. %); 3 — с TbF_3 (0,02 мол. %); 4 — с ErF_3 (0,02 мол. %); 5 — с EuF_3 (0,01 мол. %); 6 — с SmF_3 (0,05 мол. %); 7 — с CeF_3 (0,02 мол. %). Толщина образца 5 мм.

На рисунке 3 представлены спектральные кривые стекла состава № 2, активированного редкоземельными фторидами до и после облучения в 10^5 р. Кривая 6 характеризует спектр стекла с содержанием 0,02 мол. % фтористого церия. В коротковолновой области спектра 220—280 нм до и после облучения наблюдается четко выраженный спектр трехвалентного церия в стекле. Кривая 6 позволяет сделать вывод, что во фторбериллатных стеклах церий присутствует в трехвалентном состоянии. Следовательно, повышения радиационной устойчивости от церия во фторбериллатных стеклах ожидать не следует ввиду отсутствия равновесия между четырехвалентным и трехвалентным церием, как это имеет место в кислородсодержащих стеклах; в последних смещение равновесия $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ определяет радиационную устойчивость стекла.

Стекло с фтористым церием до облучения при 290 нм и выше имеет значение пропускания около 92%, что является максимальной прозрачностью для таких стекол. После облучения в 10^5 р это стекло, по сравнению с исходным (кр. 1, рис. 3), характеризуется более низким пропусканием в рассматриваемой области. Как уже было отмечено, трехвалентный церий во фторбериллатных стеклах под действием ионизирующей радиации не способен изменять валентное состояние и поэтому не может способствовать рекомбинации электрондырочных пар. Напротив, присутствие трехвалентного церия способствует образованию центров захвата.

Как видно из рисунка 3, многобериллиевые щелочные стекла, активированные фторидами неодима, самария, иттербия и европия, имеют

более высокую ультрафиолетовую и видимую прозрачность, по сравнению с исходным стеклом (кр. 1). Надо отметить, что стекла до облучения имеют почти одинаковую светопрозрачность. После облучения в 10^5 р кривые светопропускания перераспределяются. Кривая 3 (рис. 3) характеризует стекло, активированное фтористым самарием. В области 280—360 нм намечается некоторый размытый минимум, что обусловлено переходом трехвалентного самария в двухвалентный [17].

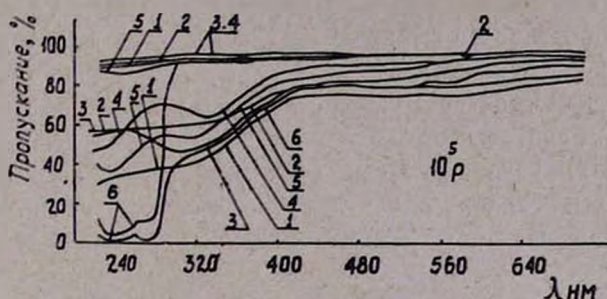


Рис. 3. Кривые прозрачности фторбериллатных стекол № 2, облученных в 10^5 р: 1 — исходное стекло; 2 — стекло с NdF_3 ; 3 — с SmF_3 ; 4 — с YbF_3 ; 5 — с EuF_3 ; 6 — с CeF_4 . Содержания редкоземельных фторидов — 0,02 мол. %. Толщина образца 5 мм.

Кривая 4—стекло с фтористым иттербием; в области 260—310 нм вырисовывается широкий максимум, где значение светопропускания в среднем равно 70%, а исходное стекло в этой области спектра пропускает примерно 35%. Полоса в области 333 нм на кривой 4 связана с двухвалентным иттербием. При облучении часть трехвалентного иттербия переходит в двухвалентное состояние. В дальнейшем кривая 4 в области более длинных волн идет выше, по сравнению с кривыми светопропускания других стекол. Стекло с фтористым европием (кр. 5) в области 220—250 нм имеет некоторый минимум, что связано с наличием трехвалентного европия, в области 290—320 нм проявляется второй минимум при 310 нм, который свидетельствует о наличии двухвалентного европия в стекле. Здесь, как и в предыдущих случаях, имеет место равновесное состояние трех- и двухвалентных ионов, которое является причиной повышения радиационной устойчивости фторбериллатного стекла.

Исходя из полученных экспериментальных данных можно судить о том, что энергия свободных или возбужденных электронов, возникающих при воздействии на фторбериллатные стекла гамма-лучей, действительно расходуется на валентные и энергетические изменения редкоземельных ионов.

Рай [18] отмечает, что во фторбериллатном тетраэдре $[\text{BeF}_4]$ в основном преобладает ковалентная связь $\text{Be}-\text{F}$, но не исключаются и координационные связи, однако эти данные старые. Немилов [19], исходя из значений энтропии активации, утверждает, что в стеклообразном BeF_2 атом бериллия ковалентно связан с четырьмя атомами фтора. Благодаря

этому обстоятельству при увеличении BeF_2 в стекле уменьшается поногенная часть стекла. Следует отметить, что особое значение в окрашивании стекла под действием ионизирующей радиации имеют поногенные участки стекла, к которым приурочена основная масса электронных и дырочных центров захвата [20].

Высокая устойчивость фторбериллатной матрицы к действию жестких излучений в основном связана с большой электроотрицательностью фтора. Энергия электронного сродства для фтора составляет 4 эв. Оболочка анионов фтора во фторбериллатных стеклах особенно прочна из-за наличия большого количества катионов бериллия. Положительное поле катионов способствует укреплению электронных оболочек соседних анионов тем значительнее, чем меньше размер и чем больше заряд катиона [21]. Этим условиям хорошо удовлетворяют катионы бериллия в паре со фтором, создавая высокую антирадиационную устойчивость.

Таким образом, малые добавки фторидов европия, иттербия и самария значительно повышают устойчивость фторбериллатных стекол к гамма-излучению, чем остальные редкоземельные фториды.

Впервые получены устойчивые против гамма-радиации фторбериллатные стекла, активированные редкоземельными фторидами.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐՈՎ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԴԱԴԻԱՑԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Հայտնաբերված է, որ հազվագյուտ հողային ֆտորիդներով (0,02 և 0,05 մոլ. % 100-ից բարձր) սկտիվացված ֆտորբերիլատային թափանցիկ ապակիները ափսոսաբար ռադիացիոն կայունությամբ ունեն, բան հազվագյուտ հողային ֆտորիդներ չպարունակող: Ցույց է տրված, որ եվրոպիումի, իտերբիումի և սամարիումի ֆտորիդների հավելուրդներն զգալիորեն բարձրացնում են ֆտորբերիլատային ապակիների կայունությունը գամմա ճառագայթման նկատմամբ:

Ցույց է տրված, որ ցերիումը նվազեցնում է ֆտորբերիլատային ապակիների ռադիացիոն կայունությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Hoffman, Sprechsaal, 63, 837 (1930).
2. J. Hoffman, Sprechsaal, 64, 316 (1931).
3. J. O. Upon, Glass Industry, 3, 109 (1940).
4. H. Landsberg, W. Weyl, Bull. Am. Meteor. Soc., 6, 254 (1939).
5. G. M. Shunn, C. J. Patten, U. S. Smith, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada, 22 (3) 433 (1928).

6. K. H. Sun, N. J. Kreidl, Glass Industry, 33, 511 (1952).
7. G. Monk, Nucleonics, 10, 52 (1952).
8. I. I. Rothermel, K. H. Sun, A. Silverman, J. Am. Cer. Soc., 32, 158 (1949).
9. R. K. Schelline, D. E. Sharp, W. J. Arner, J. Chem. Phys., 19, 1422 (1951).
10. I. V. Best, Atomic Energy Res. Establish, 1125, 1 (1953).
11. R. Iokota, Phys. Rev., 93, 896 (1954).
12. V. M. Goldschmidt, Z. Techn. Phys., 8, 251 (1927).
13. V. M. Goldschmidt, Trans. Farad. Soc., 25, 253 (1929).
14. Г. Т. Петровский, Оптико-механическая промышленность, 7, 39 (1964).
15. А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев, Арм. хим. ж., 19, 325, 1966.
16. А. А. Маргарян, Дис. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1966.
17. Г. Т. Петровский, П. П. Феофилов, Г. А. Цурикова, Оптика и спектроскопия, 22 (3) 519 (1966).
18. N. N. Ray, Z. anorg. allg. Chem., 201, 289 (1931).
19. С. В. Немилов, ЖПХ, 37, 293 (1964).
20. Г. О. Карапетян, Дисс., ГОИ им. С. И. Вавилова, Ленинград, 1958.
21. А. А. Воробьев, Изв. Томск. политехн. ин-та, 1956, стр. 83.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.24+546.681

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 ГАЛЛИЯ «АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ NO»

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

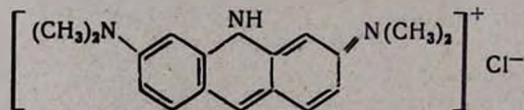
Поступило 3 VII 1969

Исследовано взаимодействие хлоридного аниона галлия с красителем «акридиновый оранжевый NO». Установлены оптимальные условия определения. Определены границы подчиняемости основному закону фотометрии и кажущийся коэффициент молярного светопоглощения хлоргаллата «акридинового оранжевого NO». Методами изомольных серий, прямой линии и сдвига равновесия установлено стехиометрическое отношение компонентов 1:1. Метод проверен на стандартных алюмосиликатных образцах.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Большинство нашедших применение экстракционно-фотометрических методов определения галлия основано на взаимодействии хлоридного аниона галлия с различными красителями трифенилметанового [1], ксантенового [2], тиазинового [3] и оксазинового [4] рядов.

Литературные данные о применении основных акридиновых красителей для экстракционно-фотометрического определения галлия отсутствуют. Данная статья посвящена изучению возможностей применения основного красителя «акридинового оранжевого NO» для экстракционно-фотометрического определения галлия.



Экспериментальная часть

Исходные растворы галлия готовили растворением точной навески химически чистого безводного сернокислого галлия марки «Х.ч.» в нескольких каплях концентрированной серной кислоты и доведением до соответствующего объема 6 н HCl. Раствор красителя готовили растворением навески в воде. В ходе работы использовали запасные $1,43 \cdot 10^{-4}$ М растворы галлия и 0,1%-ный раствор красителя. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

В качестве экстрагентов применяли различные органические растворители: дихлорэтан, трихлорэтилен, бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, бутилацетат и другие. Наиболее подходящим экстрагентом оказался дихлорэтан. Однако оптическая плотность холостого опыта все же оставалась довольно высокой (0,17). Добавление некоторого количества $TiCl_3$ снижает ее до значения $D = 0,07$.

Для выяснения оптимальных условий определения галлия изучены следующие факторы: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии.

Наибольшая оптическая плотность дихлорэтанового экстракта наблюдается при кислотности водной фазы 6,0—6,7 n HCl (рис. 1, кр. 3). В интервале кислотности водной фазы 4—8 n по HCl максимум на кривых наблюдается при одной и той же длине волны (505 $m\mu$), что указывает на постоянство состава образующегося соединения.

Воспроизводимые данные получаются при содержании красителя $2,3 \cdot 10^{-4}$ M и двукратной экстракции. Окраска постоянна в течение 3 часов. Прямая пропорциональность между концентрацией галлия в водной фазе и оптической плотностью экстракта сохраняется в пределах 0,1—4,0 $мкг$ $Ga/мл$ экстракта. Кажущийся коэффициент молярного светопоглощения равен $8 \cdot 10^4$, спектрофотометрическая чувствительность—0,00087 $мкг$ $Ga/см^2$.

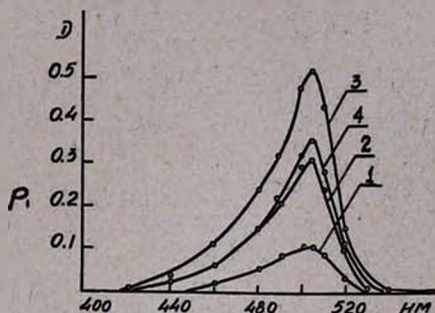


Рис. 1. Кривые светопоглощения хлоргаллата акридинового оранжевого NO ($[GaCl_4^-] = 7,15 \cdot 10^{-6}$ M) в зависимости от кислотности: 1—4 n ; 2—5 n ; 3—6 n ; 4—7—8 n HCl .

Краситель «акридиновый оранжевый NO» взаимодействует с хлоргаллат-анионом в молярном отношении 1:1. Последнее установлено методом изомольных серий [5], сдвига равновесия [5] и методом прямой линии [6] (рис. 2, 3, 4).

Определение галлия предлагаемым красителем можно провести в присутствии следующих ионов (табл. 1).

Определению галлия исследуемым красителем мешают золото, таллий, железо (III), иттрий, селен и теллур.

Возможность применения «акридинового оранжевого NO» для определения галлия в природных объектах проверена на стандартных образцах алюмосиликатных руд.

Определение галлия в природных образцах. Навеску силиката разлагали сплавлением с безводным карбонатом натрия, затем отделяли галлий от алюминия и железа экстракцией бутилацетатом [2]. Резкэкстракцией переводили галлий в водную фазу, которую выпаривали до состояния влажных солей. По добавлении 10 $мл$ 6 n HCl , 0,5 $мл$ 15%-ного раствора $TiCl_3$ и 0,7 $мл$ 0,1%-ного раствора красителя проводили 2-кратную

экстракцию 5 мл дихлорэтана. Время встряхивания—1 минута. Результаты определения приведены в таблице 2.

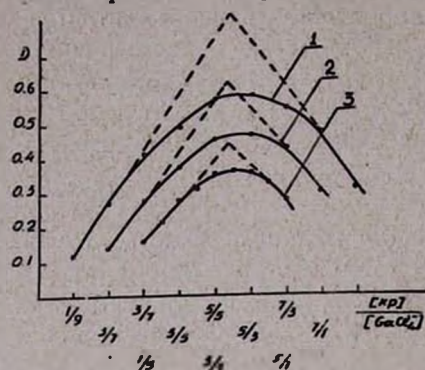


Рис. 2. Определение мольного отношения хлоридного аниона галлия к катиону красителя методом изомольных серий. Суммарные мольности: 1 — $3,32 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $2,65 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $1,99 \cdot 10^{-5}$ М.

Таблица 1

Определение галлия в присутствии посторонних ионов

$[GaCl_4^-] = 5,72 \cdot 10^{-6}$ М

И о н	$\frac{[ион]}{[GaCl_4^-]}$	D_{505}
—	—	0,44*
Sb (V)	716	0,44
Ca	10500	0,43
Mg	17000	0,45
Sc	380	0,42
Jn	410	0,44
Sb (III)	3,6	0,45
Mn (II)	1500	0,43
Al	78	0,43
As (V)	2800	0,43
As (III)	1700	0,43
Zn	1320	0,45
Fe (II)	155	0,46
Ni	150	0,43
Cu	136	0,42
Co	5200	0,44
Be	190	0,45
Ge	23	0,43

* Оптическая плотность экстракта в отсутствии посторонних ионов.

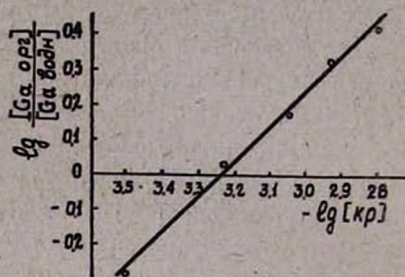


Рис. 3. Логарифмический график зависимости образования соединения галлия (III) от концентрации красителя $[GaCl_4^-] = 7,15 \cdot 10^{-6}$ М.

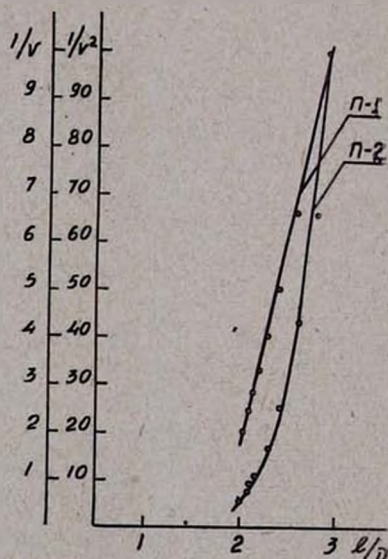


Рис. 4. Определение мольного отношения хлоридного аниона галлия к катиону красителя методом прямой линии. $[GaCl_4^-] = 7,15 \cdot 10^{-6}$ М (при $n=1$ функция прямолинейная).

Таблица 2

Результаты определения галлия в стандартных образцах

Взято, ‰	Получено, ‰	Ошибка, ‰	n	Погрешность $\sigma=0,95$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-2}$	-1,3	5	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	+2,0	5	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	+4,0	5	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	+4,2	5	$6,1 \cdot 10^{-5}$
$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	+4,5	5	$3,0 \cdot 10^{-5}$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$	+1,5	3	$5,1 \cdot 10^{-6}$
$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$	-2,2	3	$4,3 \cdot 10^{-6}$

ԳԱԼԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ «ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ
ՆԱՐՆՋԱԳՈՒՅՆ ՈՕ-Ի» ՄԻՋՈՑՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետադոտված է գալլիումի քլորիդային անիոնի փոխազդեցությունը «ակրիդինային նարնջագույն ՈՕ» ներկանյութի հետ: Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները: Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական ճրինքին ևնթարկվելու սահմանները և ակրիդինային նարնջագույնի քլորգալլատի լուսականման թվացող գործակիցը: Իզոմոլային սերիաների, ուղիղ գծի և հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակներով հաստատված է բաղադրիչների ստեխիոմետրիկ հարաբերությունը 1:1 :

Մեթոդը ստուգված է ալյումասիլիկատային ստանդարտ նմուշների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. К. Кузнецова, Н. А. Тананаев, ЖНХ, 6, 467 (1961).
2. В. С. Салтыкова, Е. А. Фабрикова, ЖАХ, 13, 63 (1958).
3. Хуа Цзюй-Жу, Хуасюэ тунбао, № 3, 183 (1963).
4. М. Tsutomu, F. Shunsuke, S. Mikie, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 327 (1965).
5. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Киев, 1955, стр. 104, 130.
6. М. И. Булатов, И. А. Калинин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Ленинград, 1968, стр. 187.
7. Т. В. Черкашина, Зав. лаб., 22, 3, 276 (1956).

ОТДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ОТ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ЭКСТРАКЦИЕЙ АЦЕТОНОМ

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 11 XII 1969

На основе проведенного исследования разработана методика определения рения в молибденидах, молибденовых концентратах и продуктах их обжига.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 5.

Для выделения рения изучена экстракция его соединений кетонами [1, 2] и разработаны методики отделения рения экстракцией метилэтил-кетонем [3, 4].

Нами установлено, что более полно экстракция рения происходит ацетоном из щелочной среды*. В настоящем сообщении изложены результаты изучения экстракции рения ацетоном с последующим определением его по роданидной реакции. Исследование экстракции рения ацетоном из щелочных растворов показало, что коэффициент распределения зависит от концентрации щелочи и имеет максимум в области концентраций NaOH 20—25% (см. рис).

Среднее значение коэффициента распределения для 20%-ного раствора щелочи составляет 132.

Для разработки методики определения рения необходимо было выяснить степень извлечения ацетоном молибдена и вольфрама, которые мешают определению рения в виде роданида. Полученные для молибдена данные приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены данные по определению коэффициента распределения молибдена в зависимости от исходной его концентрации при 20° (60 мл раствора NaOH с концентрацией 270 г/л, 20 мл ацетона).

Как видно из таблицы, молибден переходит в экстракт в незначительных количествах. Опыты показали, что однократная промывка экстракта 20%-ным раствором NaOH обеспечивает полноту отделения рения от молибдена.

* В щелочных растворах ацетон не смешивается с водной фазой.

Поведение вольфрама в аналогичных условиях подобно поведению молибдена; поэтому приведенные для молибдена данные могут рассматриваться как данные и для вольфрама.

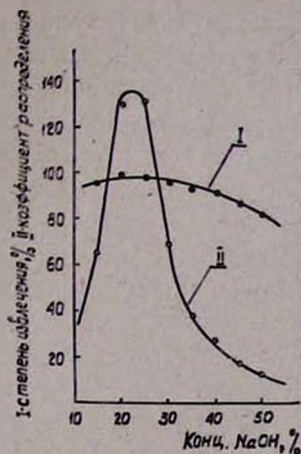


Рис. Зависимость степени извлечения и коэффициента распределения при экстракции рения ацетоном от концентрации NaOH (водная фаза—50 мл щелочного раствора, органическая фаза—20 мл ацетона).

Таблица 1

Степень извлечения молибдена ацетоном в зависимости от концентрации щелочи

Концентрация едкого натра, г/л	Извлечено молибдена, мг	Примечание
191	0,0102	Экстракция проводилась 20 мл ацетона из 50 мл щелочного раствора. В исходных растворах содержалось по 100 мг молибдена.
287	0,0108	
382	0,0104	
478	0,0154	
573	0,0104	

Выделение рения из ацетонового экстракта для дальнейшего его определения можно проводить двояко: либо выпариванием экстракта досуха на водяной бане и растворением сухого остатка в воде, либо реэкстракцией с применением двойного объема четыреххлористого углерода (или хлороформа) и воды в объеме, равном объему экстракта.

Таблица 2

Зависимость коэффициента распределения для молибдена от его исходной концентрации

Исходное содержание Мо в водной фазе, мг	Найдено молибдена в экстракте, мг	Концентрация молибдена, моль/л		Коэффициент распределения, К
		в водной фазе	в органической фазе	
5,0	0,0010	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$
10,0	0,0012	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
50,0	0,0080	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
100,0	0,0140	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
200,0	0,0410	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
1000,0	0,1260	$1,74 \cdot 10^{-1}$	$6,56 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$

В случае выпаривания экстракта досуха определению иногда мешают флотационное масло и другие флотореагенты, могущие попадать в экстракт, а также продукты окисления и полимеризации ацетона, дающие тонкодисперсную муть; в случае же применения реэкстракции все указанные мешающие продукты переходят вместе с основной массой

ацетона в органическую фазу и таким образом не мешают дальнейшему определению. Процесс рекстракции проходит количественно за одну операцию.

Для дальнейшего определения рения были применены условия проведения рений-роданидной реакции, предложенные Тараян и Мушегян [5]. Надо отметить, что они наиболее приемлемы, по сравнению со всеми до этого известными из литературы условиями; при этом окраска рений-роданидного комплекса оказывается в два с лишним раза интенсивнее, обладает хорошей устойчивостью и подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера до содержания $\text{Re } 0,15 \text{ мг}$ в 50 мл водного раствора.

На основе полученных данных разработана методика определения рения по роданидной реакции с экстракционным отделением рения от молибдена из сильнощелочных (20—25% по NaOH) раствора ацетонном. После отделения рений может быть определен не только по роданидной реакции, но и с применением любых других известных цветных реакций на рений. Проверка показала, что воспроизводимость результатов определений лежит в пределах $\pm 2-3\%$.

Методика определения рения в молибденидах, молибденовых концентратах и продуктах обжига молибденовых концентратов. Необходимы реактивы 1. 40%-ный раствор роданида натрия. 2. Раствор хлористого олова. Растворяют 360 г соли ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 250 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют 250 мл воды, доводят до литра соляной кислотой, разбавленной 1:1. В случае необходимости фильтруют. В раствор бросают несколько гранул металлического олова. Из этого раствора берут 25 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, доводят до метки в 250 мл мерной колбе и бросают в раствор несколько гранул металлического олова. 3. Едкий натр, свободный от карбоната. 4. 20%-ный раствор гидроокиси натрия. 5. Ацетон—«ч. д. а.». 6. Углерод четыреххлористый «ч. д. а.». 7. Стандартный раствор рения. 0,1570 г перрената калия (чистота 99%) переносят в 1 л мерную колбу, растворяют в 200—300 мл воды и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,1 мг/мл рения. Для приготовления рабочего раствора рения приготовленный раствор разбавляют в 10 раз и из полученного раствора для построения калибровочного графика берут от 1 до 10—12 мл с интервалом в 1 мл.

Ход анализа. Навеску молибденита, молибденового концентрата (0,2—0,3 г) или обожженного молибденового концентрата (1 г) разлагают 10—15 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают азотную кислоту до влажных солей. Затем прибавляют 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и ведут разложение до полного растворения молибденовой кислоты и прекращения бурного выделения окислов азота, после чего упаривают солянокислый раствор до влажных солей. К охлажденному раствору прибавляют 50 мл 20—25% раствора гидроокиси натрия и нагревают до кипения*, переносят в делительную воронку

* В случае большого содержания железа и меди раствор фильтруется через стеклянный фильтр № 3 с применением отсоса.

ку на 250—300 мл, охлаждают водой, экстрагируют 20 мл ацетона, ацетоновый слой переносят в другую делительную воронку, промывают 40—50 мл 20%-ного раствора гидроокиси натрия, прибавляют к нему двойной объем четыреххлористого углерода и такой же, как объем экстракта, объем воды. Органический слой отбрасывают, водный переносят в 100—200 мл стакан и выпаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 20—25 мл горячей воды, ставят на 5—10 минут на водяную баню, фильтруют через плотный фильтр в 50 мл мерную колбу, промывают стакан и фильтр с таким расчетом, чтобы в мерной колбе осталось ~15 мл свободного объема. К раствору в мерной колбе прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и охлаждают раствор до комнатной температуры. Прибавляют 2 мл 40% NaSCN , 0,5 мл 3,5% SnCl_2 , доводят до метки водой, встряхивают содержимое колбы и оставляют на 45—50 минут. По истечении указанного времени измеряют оптическую плотность на ФЭК-56 со светофильтром № 4 или ФЭК—М с синим светофильтром или на другом фотометре с соответствующим светофильтром. Содержание рения в навеске вычисляют по заранее построенному калибровочному графику.

Таблица 3

Результаты проверки методики методом добавок

Оптическая плотность, D	Найдено Re, мг	Погрешность, мг		Примечания
		$(X - \bar{X}) \cdot 10^{-4}$	$(X - \bar{X})^2 \cdot 10^{-8}$	
0,521	0,0496	—24	576	$\bar{X}$ — истинное содержание рения в мг, $\bar{X} = 0,052$ мг;
0,560	0,0534	+14	196	
0,534	0,0508	—12	144	S — среднее квадратичное расхождение, $S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}}$;
0,572	0,0545	+25	625	
0,565	0,0538	+18	324	n — число повторных анализов;
0,538	0,0513	+7	49	
0,519	0,0494	—26	676	V — относительное квадратичное расхождение или коэффициент вариации, $V = \frac{S}{C_{\text{ср}}} \cdot 100$;
0,553	0,0526	+6	36	
0,571	0,0544	+24	575	$C_{\text{ср}}$ — среднее арифметическое содержание — 0,052 мг
0,562	0,0535	+15	225	
0,550	0,0524	+4	16	$S = \sqrt{\frac{5398 \cdot 10^{-8}}{19}} = 16,85 \cdot 10^{-4}$
0,563	0,0536	+16	248	
0,541	0,0515	—5	25	$V = \frac{16,85 \cdot 10^{-4}}{520 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = \pm 3,25\%$
0,555	0,0528	+8	64	
0,568	0,0542	+22	484	
0,546	0,0520	0	0	
0,520	0,0495	—25	625	
0,542	0,0516	—4	16	
0,523	0,0507	—13	169	
0,565	0,0538	+18	324	

Методика проверялась методом добавок. В 200 мл стакан вводилось 3 мл стандартного раствора рения ($0,03 \text{ мг}$ рения), к ним прибавлялось 3—4 капли 20% NaOH и полученный раствор выпаривался до суха. Затем в стакан вводилась навеска молибденового концентрата (100 мг), содержащая $0,022\%$ рения, и проводился по описанной методике анализ. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Содержание рения в исходном концентрате определялось также путем анализа двадцати параллельных проб. При этом значение коэффициента вариации также было в пределах $\pm 3\%$.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԶԱՏՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ և ՎՈԼՖՐԱՄԻՑ՝ ԱՅՏՏՈՆՈՎ ԷՔՍՐԱԿՏԵԼՈՎ

Ա. Յ. ՊԻԼԻՊԵՆԿՈ և Մ. Ա. ՄՈՒՐԱՅԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վերջին ժամանակներս ուսումնասիրված է ռենիումի միացությունների էքստրակցիան կետոններով և մշակված է նրա որոշման էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ, կիրառելով մեթիլէթիլկետոնը որպես էքստրագենտ:

Մենք ուսումնասիրել ենք ալկալիական լուծույթներից ռենիումի, մոլիբդենի և վոլֆրամի էքստրակցիան, որպես էքստրագենտ գործադրելով ացետոնը, հաշվի առնելով նրա ցածր եռման ջերմաստիճանը և մեթիլէթիլկետոնի համեմատությամբ բաշխման մեծ գործակիցը:

Փորձերով հաստատել ենք, որ մոլիբդենից և վոլֆրամից ռենիումի քանակական անջատումը կարելի է իրականացնել ացետոնային էքստրակտի միանվազ լվացմամբ NaOH-ի 20 տոկոսանոց լուծույթով:

Առաջարկված է ռենիումի որոշման ռոզանիդային էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ, որը հնարավորություն է տալիս ռենիումը որոշել մոլիբդենիտում, մոլիբդենային կոնցենտրատում և նրանց բովման պրոդուկտներում ± 3 տոկոս ճշտությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Б. Герлит. Исследования в области геологии, химии и металлургии (доклады Советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии), Изд. АН СССР, Москва, 1955, стр. 202.
2. Д. И. Рябчиков, Ю. Б. Герлит, А. В. Карякин, А. В. Заринский, М. Е. Зубилина ДАН СССР, 144, 585 (1962).
3. И. А. Столярова, Г. В. Николаева, Методы определения и анализа редких элементов, Изд. АН СССР, Москва, 1961, стр. 646.
4. И. А. Столярова, Г. В. Николаева, Информ. сб. ВСЕГЕИ, № 30, Ленинград, 39 (1960).
5. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 467 (1965).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.9+542.955+547.314

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

V. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ К
ОДНОЗАМЕЩЕННЫМ АЦЕТИЛЕНОВЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ.
СИНТЕЗ АЛКИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Г. М. МКРЯН, С. М. ГАСПАРЯН, Э. А. ВОЛНИНА и Э. Е. КАПЛЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

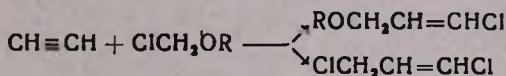
Поступило 7 VII 1969

Осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к однозамещенным ацетиленовым углеводородам. При применении в качестве катализатора безводного хлористого цинка получены 3-хлоралкен-2-илалкиловые эфиры. Дегидрохлорирование 3-хлоралкен-2-илалкиловых эфиров действием спиртовых растворов едкого кали приводит к алкин-2-илалкиловым эфирам.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Присоединение α -галогидоэфиров к ацетилену впервые было осуществлено Балогом и Биндачом [1]—действием безводного хлористого алюминия в среде четыреххлористого углерода или сероуглерода при -15° .

При этом в основном получают 1-хлор-3-алкоксипропены-1. Процесс сопровождается образованием побочного продукта—1,3-дихлорпропена-1:

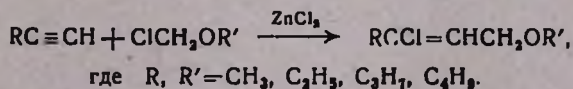


Последний получается в результате взаимодействия безводного хлористого алюминия с продуктом реакции—1-хлор-3-алкоксипропеном-1.

Аналогично протекает и присоединение бромметилалкиловых эфиров [2] и других α -хлорэфиров [3] к ацетилену.

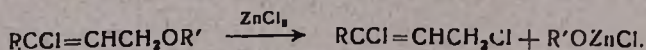
Ценность этой реакции для синтеза ненасыщенных эфиров несомненна. Поэтому представляло интерес осуществление данной реакции с однозамещенными ацетиленовыми углеводородами.

Оказалось, что алкилацетилены в присутствии 1—2% безводного хлористого цинка при -20 — -25° легко присоединяют алкилхлорметиловые эфиры с образованием 3-хлоралкен-2-илалкиловых эфиров (65—72%):



Хроматографическое исследование продуктов реакции показало, что присоединение алкилхлорметиловых эфиров к алкилацетиленам в обратном порядке практически не имеет места.

Как и в случае присоединения алкилхлорметиловых эфиров к ацетилену при действии хлористого алюминия [1], так и в данном случае имеет место образование побочных продуктов—1,3-дихлоралкенов-2:

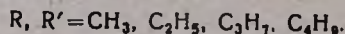
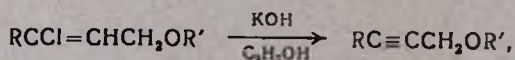


Однако при осуществлении реакции в вышеуказанных условиях эти продукты образуются в незначительных количествах. При взятии хлористого цинка в сравнительно больших количествах выход 1,3-дихлоралкенов-2 соответственно увеличивается. Специальным опытом подтверждена возможность реакции хлористого цинка с 3-хлоралкен-2-илалкиловыми эфирами. При взятии 3-хлорбутен-2-илбутиленового эфира и хлористого цинка в мольных соотношениях 2:1 1,3-дихлорбутен-2 получается с выходом 18,2%.

Исходя из данных ранее опубликованной работы [4], можно было ожидать присоединения и второй молекулы алкилхлорметилового эфира к первоначально образовавшемуся продукту—2-хлоралкен-2-илалкиловому эфиру. Действительно, в продуктах реакции обнаружено некоторое количество высококипящих веществ, количества которых значительны при сравнительно повышенных температурах. Эти продукты представляют сложную смесь соединений, которые нами не изучены.

При присоединении алкилхлорметиловых эфиров к алкилацетиленам действием хлористого алюминия происходит сильное осмоление, приводящее к резкому снижению выходов продуктов реакции.

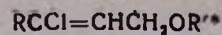
Полученные 3-хлоралкен-2-илалкиловые эфиры, аналогично 3-хлорбутен-2-илалкиловым эфирам [5], при дегидрохлорировании действием спиртовых растворов едкого кали образуют алкин-2-илалкиловые эфиры с выходами 65—79%:



Экспериментальная часть

1-Алкокси-3-хлоралкены-2. К смеси 0,5 моля алкилацетилена и 2 г свежеплавленного, растертого в порошок хлористого цинка при перемешивании и охлаждении до $-20 + -25^\circ$ по каплям прибавляли 0,65 моля соответствующего алкилхлорметилового эфира. После 7-часового перемешивания при той же температуре к смеси добавляли воду и подвергали перегонке с водяными парами. Масляный слой высушивали над сернокислым магнием, фракционировкой выделяли соответствующий 1-алкокси-3-хлоралкен-2 (табл. 1).

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		А н а л и з, %					
							найденно	вычислено	C		H		Cl	
									найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	CH ₃	65,4	121—122,5/680	C ₃ H ₅ OCi	1,4392	1,0112	31,34	31,33	49,71	49,79	7,58	7,47	29,56	29,46
CH ₃	C ₂ H ₅	68,1	65—66,5/48	C ₆ H ₁₁ OCi	1,4396	0,9830	35,93	35,95	53,48	53,53	8,27	8,17	26,42	26,39
CH ₃	C ₃ H ₇	70,3	68—70/25	C ₇ H ₁₃ OCi	1,4414	0,9653	40,50	40,57	56,52	56,56	8,81	8,75	23,91	23,90
CH ₃	C ₄ H ₉	71,1	87—88,5/25	C ₈ H ₁₅ OCi	1,4424	0,9522	45,53	45,19	59,00	59,08	9,21	9,15	21,80	21,84
C ₂ H ₅	CH ₃	66,6	42—44/11	C ₆ H ₁₁ OCi	1,4450	0,9987	35,82	35,95	53,49	53,53	8,26	8,17	26,5	26,39
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	67,8	54—56/12	C ₇ H ₁₃ OCi	1,4452	0,9698	40,72	40,57	56,50	56,56	8,90	8,75	23,92	23,90
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	68,5	66—68/9	C ₈ H ₁₅ OCi	1,4460	0,9602	45,01	45,19	59,00	59,08	9,24	9,15	21,90	21,84
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	68,9	81—83/9	C ₉ H ₁₇ OCi	1,4475	0,9397	49,93	49,82	61,02	61,19	9,74	9,63	20,21	20,11
C ₃ H ₇	CH ₃	65,5	46—48/5	C ₇ H ₁₃ OCi	1,4500	0,9838	40,20	40,57	56,61	56,56	8,84	8,75	23,91	23,90
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	66,4	56—58/5	C ₈ H ₁₅ OCi	1,4516	0,9780	45,00	45,19	59,11	59,08	9,23	9,15	21,90	21,84
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	68,1	73—75/5	C ₉ H ₁₇ OCi	1,4521	0,9531	49,79	49,82	61,10	61,19	9,72	9,63	20,01	20,11
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	69,5	86—88/5	C ₁₀ H ₁₉ OCi	1,4524	0,9410	54,66	54,43	63,03	63,00	10,11	10,00	18,70	18,63
C ₄ H ₉	CH ₃	70,8	63—65/5	C ₈ H ₁₅ OCi	1,4502	0,9649	44,83	45,19	59,14	59,08	9,21	9,15	21,80	21,84
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	72,2	76—78/7	C ₉ H ₁₇ OCi	1,4505	0,9563	49,45	49,82	61,10	61,19	9,70	9,63	20,10	20,11
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	67,5	88—90/7	C ₁₀ H ₁₉ OCi	1,4510	0,9450	54,20	54,43	63,12	63,00	10,12	10,00	18,68	18,63
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	68,8	102—103/7	C ₁₁ H ₂₁ OCi	1,4514	0,9275	59,31	59,04	64,50	64,54	10,34	10,27	17,30	17,36

* Кроме эфиров с 3-хлорбутен-2-ильным радикалом [5], остальные получены впервые.

Присоединение этилхлорметилового эфира к метилацетилену. В смесь 52 г этилхлорметилового эфира и 2 г хлористого цинка пропускали 20 г метилацетилена при $-20 + -25^{\circ}$ и перемешивали при этой температуре в течение 7 часов. После обработки реакционной смеси вышеуказанным путем получили 45,8 г (68,1%) 1-этоксис-3-хлорбутена-2 с т. кип. $65-66,5^{\circ}$ при 48 мм; d_4^{20} 0,9830; n_D^{20} 1,4396 (в лит. [5] т. кип. $137-139^{\circ}$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4395).

На хроматограмме, снятой на хроматографе ЛХМ-7А (с детектором-катарометром при 155° , длина колонки 2 м, диаметр 4 мм, 20% ПЭГ 4000 на целите 545, газоноситель—гелий, 35 мл/мин) получены только два сливающихся пика (характерных для *цис*- и *транс*-изомеров), совпадающих с пиками специально синтезированного [5] 1-этоксис-3-хлорбутена-2. В 6,3 г выделенного низкокипящего продукта реакции (фр. с т. кип. $39-60^{\circ}$ при 82 мм) хроматографическим путем обнаружено 5,7% (0,35 г) 1,3-дихлорбутена-2.

Выделено также 7,4 г вещества, кипящего при $83-96^{\circ}$ при 18 мм и 4,6 г смолистого продукта. Хроматографическое исследование этой фракции показало, что она представляет из себя сложную смесь продуктов, которые нами не изучены.

Из 26 г этилхлорметилового эфира, 1,3 г хлористого алюминия, 10 г метилацетилена вышеуказанным путем получили 14,7 г (43,4%) 1-этоксис-3-хлорбутена-2 и 9,7 г смолистого продукта.

Действие хлористого цинка на 1-бутокси-3-хлорбутен-2. К 16,25 г 1-бутокси-3-хлорбутена-2 при охлаждении до -20° прибавили 6,8 г безводного порошкообразного хлористого цинка и смесь перемешивали при этой температуре в течение 7 часов. После обычной обработки и сушки получили 15,8 г смеси продуктов реакции. Хроматографический анализ показал наличие в нем 6,9% (1,1 г) бутилового спирта, 14,4% (2,28 г) 1,3-дихлорбутена-2 и 78,7% (12,4 г) исходного 1-бутокси-3-дихлорбутена-2.

Выходы 1,3-дихлорбутена-2 и бутилового спирта, рассчитанные на взятый 1-бутокси-3-хлорбутен-2, составляют соответственно 18,2 и 14,9%.

1-Алкоксиалкины-2. К смеси 28 г абсолютного этилового спирта и 28 г едкого кали прибавляли 0,25 моля 1-алкокси-3-хлоралкена-2. Смесь перемешивали при нагревании на водяной бане в течение 7 часов, а затем подвергали перегонке с водяным паром. Фракционировкой высушенного масляного слоя выделяли соответствующие алкин-2-алалкиловые эфиры (табл. 2).

Так, из 51,1 г 1-бутокси-3-хлоргептена-2 вышеуказанным путем получили 33,0 г (78,8%) 1-бутоксигептина-2 с т. кип. $88-89^{\circ}$ при 8 мм; d_4^{20} 0,8333; n_D^{20} 1,4396 (в лит. [6] т. кип. 101° при 15 мм; n_D^{20} 1,4390).

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула
CH ₃	CH ₃	65,6	99—96/680	C ₈ H ₈ O
CH ₃	C ₂ H ₅	67,2	115—116/680	C ₉ H ₁₀ O
CH ₃	C ₃ H ₇	67,5	136—137/680	C ₇ H ₁₂ O
CH ₃	C ₄ H ₉	70,2	157—158/680	C ₈ H ₁₄ O
C ₂ H ₅	CH ₃ *	73,4	52—54/75	C ₈ H ₁₀ O
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ *	75,5	63—65/20	C ₇ H ₁₂ O
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ *	75,9	57—59/8	C ₈ H ₁₄ O
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	76,3	61—62/8	C ₉ H ₁₆ O
C ₃ H ₇	CH ₃ *	74,4	63—64/20	C ₇ H ₁₂ O
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ *	75,5	56—57/8	C ₈ H ₁₄ O
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	76,1	62—63/8	C ₉ H ₁₆ O
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	76,8	76—77/8	C ₁₀ H ₁₈ O
C ₄ H ₉	CH ₃	76,8	56—57/12	C ₈ H ₁₄ O
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	77,6	64—65/12	C ₉ H ₁₆ O
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	77,5	75—67/8	C ₁₀ H ₁₈ O
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	78,8	88—89/8	C ₁₁ H ₂₀ O

* Получены впервые.

Таблица 2

 $RC \equiv CCH_2OR'$

d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Найдено, %		Вычислено, %	
		найдено	вычислено	C	H	C	H
0,8546	1,4226	24,96	24,98	71,20	9,64	71,39	9,52
0,8457	1,4253	29,54	29,55	73,25	10,44	73,47	10,20
0,8410	1,4262	34,09	34,17	74,94	10,82	75,00	10,71
0,8370	1,4325	38,75	38,79	76,01	11,14	76,19	11,11
0,8487	1,4316	29,79	29,55	73,12	10,24	73,47	10,20
0,8464	1,4322	34,27	34,17	74,91	10,85	75,00	10,71
0,8439	1,4330	38,67	38,79	75,91	11,20	76,19	11,11
0,8420	1,4337	43,56	43,41	76,97	11,61	77,14	11,42
0,8468	1,4352	34,37	34,17	74,83	10,88	75,00	10,71
0,8425	1,4356	39,03	38,79	76,02	11,22	76,19	11,11
0,8410	1,4360	42,82	43,41	76,85	11,54	77,14	11,42
0,8397	1,4368	48,23	48,03	77,65	14,07	77,92	14,00
0,8412	1,4320	39,94	38,79	75,84	11,18	76,19	11,11
0,8384	1,4328	43,25	43,41	77,01	11,61	77,14	11,42
0,8356	1,4358	48,12	48,02	77,76	14,11	77,92	14,00
0,8333	1,4396	53,00	52,63	78,32	12,01	78,57	11,90

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Վ. ԱԿԻԼՔԼՈՐՄԵԹԻԼՍՔԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ՄԵԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ
ԱՍԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻՆ: ԱԿԻՆ-2-ԻԼԱԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Շ. Մ. ՄԱՆԳԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԲՈԼՄԱՆ և Է. Ե. ԿԱՓԼԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրականացված է ալկիլքլորմեթիլեթերների միացումը մեկ տեղակալված ացետիլենային ածխաջրածիններին: Անշուր ցինկի քլորիդի ներկայությամբ բարձր ելքերով (65—72%) ստացվել են 3-քլորալկեն-2-իլալկիլեթերներ: Ալլումինիումի քլորիդի օգտագործմամբ վերջինների ելքերը ցածր են (43,4%): Կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթներով 3-քլորալկեն-2-իլալկիլեթերների դեհիդրոքլորումով ստացվել են ալկին-2-իլալկիլեթերներ 65—79% ելքերով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Balog, L. Bindacz, Chem. Ber., 93, 1716 (1960).
2. L. Bindacz, A. Balog, Chem. Ber., 93, 1722 (1960).
3. Շ. Մ. Մարտյան, Շ. Մ. Մանգարյան, Լ. Մ. Կոստոյկա, Արմ. քիմ. ժ., 21, 397 (1968).
4. Գ. Մ. Մկրյան, Շ. Մ. Մանգարյան, Յ. Ե. Կապլանյան, Ա. Ա. Սոգոսյան, Արմ. քիմ. ժ., 20, 366 (1967).
5. Գ. Մ. Մկրյան, Изв. АН АрмССР, Ест. науки, т. 1, № 3, 259 (1948).
6. R. Erstein, Bull. soc. chim., Fr, 1956, 158.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМИНОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ИЗОПРОПЕНИЛДИАЦЕТИЛЕНОВУЮ ГРУППИРОВКУ

Ш. О. БАДАНЯН, Л. В. ОГАНОВА и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Постулило 3 VII 1969

Исследование реакции аминов с диметилизопропенилдиациленилкарбинолом (III) и изопропенилдиациленилом (IV) показало, что при применении водных аминов получают продукты дальнейших превращений первоначальных аддуктов—фуранон (V) и β -диалкиламиновинилметилкетон (VI), в случае же безводных аминов—продукты нормального присоединения (VII) по незамещенной тройной связи.

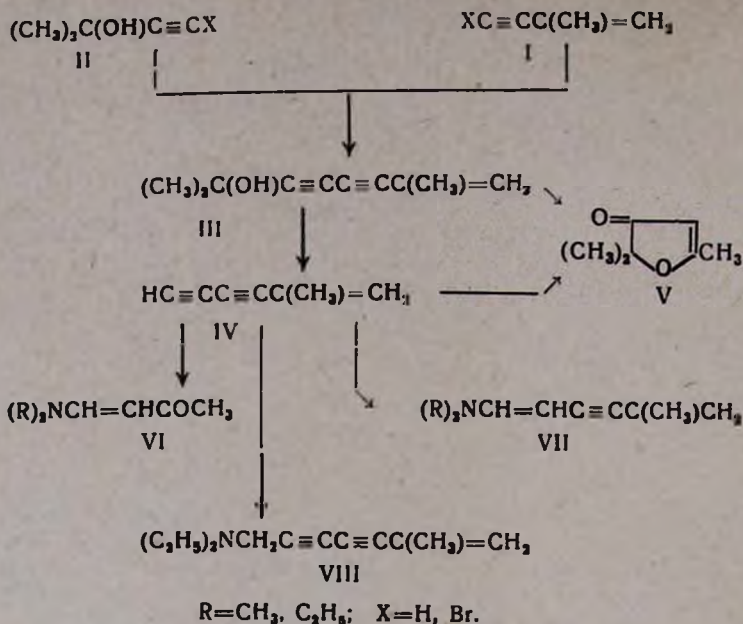
Библ. ссылки 7.

В последние годы нами проводилось систематическое изучение реакции присоединения аминов к разнообразным винилацетиленовым и дивинилацетиленовым системам [1].

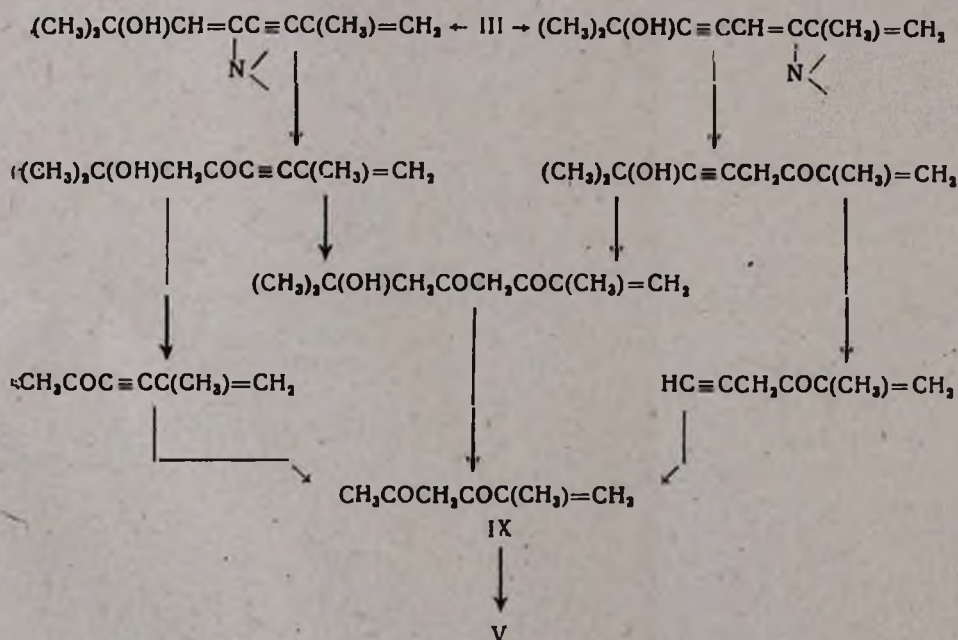
В ходе этих исследований установлено, что в случае винилацетиленовых спиртов водные амины присоединяются в положении-1.4 с образованием в основном алленовых аминов [2], а в случае диациленовых спиртов—к монозамещенной тройной связи, образуя винилацетиленовые амины, расщепляющиеся в условиях реакции на диалкиламиновинилметилкетоны [3]. Таким образом, замена винильной группы на этинильную привела к коренному изменению природы полученных аддуктов. При действии же безводных аминов на диациленовые спирты образуются винилацетиленовые аминоспирты, устойчивые в безводных средах [4].

Интересно было проследить ход реакции присоединения аминов к соединениям, содержащим изопропенилдиацилениловую группировку, в частности, к карбинолу III и углеводороду IV. Из них диметилизопропенилдиациленилкарбинол был синтезирован в условиях реакции Кадью-Ходкевича, исходя из изопропенилбромацетилена (I, $X=Br$) и диметилэтинилкарбинола (II, $X=H$) или, что более предпочтительно, диметилбромэтинилкарбинола (II, $X=Br$) и изопропенилацетилена (I, $X=H$).

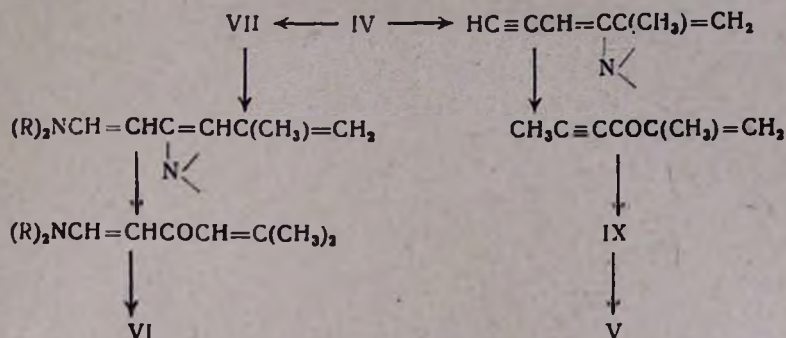
Нагревание полученного карбинола с порошкообразным едким кали под уменьшенным давлением при 130° привело к образованию изопропенилдиациленила IV:



Изучение реакции аминов с диметилизопропенилдиацетиленилкарбинолом III показало, что присоединение водных аминов протекает при нагревании смеси при 100—120° в течение 15 часов с образованием 2,2,5-триметил-4,5-дигидро-4-фуранона (V). Увеличение концентрации амина приводит к повышению выхода продукта реакции. В случае же безводных аминов нам не удалось выделить индивидуальных соединений. Образование фуранона V представляется по схеме:



В аналогичных условиях из изопропенилдиацетилен и диметиламина была выделена смесь фуранона V и диметиламиновинилкетона VI. В случае же диэтиламина получен только диэтиламиновинилметилкетон VI.



Аномальное поведение водного диметиламина в реакции с изопропенилдиацетиленом, замеченное еще ранее [5], на наш взгляд, можно объяснить тем, что, по сравнению с диэтиламином, диметиламин обладает повышенной реакционной способностью по отношению к двузамещенной тройной связи изопропенилдиацетилен IV. Диэтиламин же (вследствие пространственных эффектов) реагирует лишь с монозамещенной тройной связью, приводящей к образованию только VII; последний в дальнейшем расщепляется однозначно на диэтиламиновинилметилкетон VI.

В противоположность водным аминам безводные амины с изопропенилдиацетиленом реагируют таким образом, что присоединение идет по монозамещенной ацетиленовой связи с образованием винилацетиленовых аминов VII. В отдельных опытах последние были превращены в диалкиламиновинилметилкетоны VI нагреванием с водными аминами.

Изопропенилдиацетилен гладко вступает в реакцию Манниха с диэтиламином с образованием аминопроизводного VIII.

Экспериментальная часть

Диметилизопропенилдиацетиленилкарбинол. а) К раствору 14 г (0,2 моля) изопропенилдиацетилен в 40 мл метанола прибавляют раствор 0,3 г хлористой меди в 50 мл 33%-ного водного этиламина. В смесь при перемешивании в течение 0,5 часа вводят 32,6 г (0,2 моля) диметилбромэтинилкарбинола, растворенного в 50 мл метанола. Реакционную смесь перемешивают в течение 4 часов при 20—22°. Затем ее насыщают хлористым аммонием, экстрагируют эфиром, высушивают над сернокислым магнием и разгоняют. Получено 14,8 г (50%) диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола III с т. кип. 83—85°/2 мм; n_D^{20} 1,5360; т. пл. 39° [6].

б) Из 16,8 г (0,2 моля) диметилэтинилкарбинола и 29 г (0,2 моля) 1-бром-3-метил-1-бутин-3-ола аналогично получено 9,5 г (39,1%) диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола.

*Взаимодействие диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола с водным диметиламином**. а) Смесь 10 г (0,067 моля) карбинола и 100 г (0,29 моля) 13%-ного водного диметиламина нагревают в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Затем избыток диметиламина удаляют, остаток подкисляют, нейтральные продукты экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После отгонки выделено 3,1 г (35,3%) 2,5,5-триметил-5-дигидрофуранона-4 (V); т. кип. 53–54°/10 мм; n_D^{20} 1,4630 [5].

б) Аналогично из 9 г (0,06 моля) карбинола III и 38 г (0,27 моля) 33%-ного водного диметиламина нагреванием на кипящей водяной бане в течение 7 часов получено 4,4 г (57,9%) фуранона V.

Взаимодействие диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола с диэтиламином. а) Смесь 6 г (0,042 моля) карбинола и 22 г (0,15 моля) 50%-ного водного диэтиламина нагревают в запаянной ампуле при 120° в течение 15 часов. После обычной обработки выделено 1,8 г (35,3%) фуранона V.

а) Аналогично из 6 г (0,042 моля) карбинола и 22 г (0,15 моля) 50%-ного водного диэтиламина при нагревании на кипящей водяной бане в течение 15 часов получено 0,7 г (25,9%) фуранона V и обратно выделено 2,7 г непрореагировавшего карбинола.

Изопропенилдиацетилен. В колбу Клайзена помещают 12 г диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола III и 0,8 г порошкообразного едкого кали. Смесь нагревают на масляной бане при 130° под уменьшенным давлением (200—100 мм). При 45° и 100 мм перегоняют смесь ацетона и изопропенилдиацетилена. Выделено 4,7 г (64,4%) изопропенилдиацетилена IV с т. кип. 38°/40 мм; n_D^{20} 1,5176 [7].

Взаимодействие изопропенилдиацетилена с диметиламином. а) Смесь 2,5 г (0,028 моля) изопропенилдиацетилена и 2,5 г (0,056 моля) диметиламина в 10 мл бензола нагревают в запаянной ампуле при 60° в течение 3 часов. После обработки выделено 2,3 г (63,9%) 1-диметиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина (VII, R=CH₃) с т. кип. 82–83°/4 мм; n_D^{20} 1,5910; d_4^{20} 0,8849, M_{RD} найдено 51,45, вычислено 44,76. Найдено %: N 10,37. C₉H₁₃N. Вычислено %: N 10,37. ИК спектр: $\nu_{C=C}$ 1585, 1597; $\nu_{C=C}$ 2148; ν_{CH} 3100 см⁻¹. Частоты, характерные для —C≡CH, не обнаружены.

б) Смесь 3 г (0,033 моля) изопропенилдиацетилена и 20 г (0,11 моля) 25%-ного водного диметиламина нагревают в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 16 часов до исчезновения органического слоя. Затем реакцию смесь нейтрализуют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира выделено 0,5 г (11,8%) фуранона V. Водный слой нейтрализуют поташом, продукт реакции экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира получен 1 г (27,2%) 1-диметиламинови-

* Выделенные азотсодержащие продукты (0,3—0,5 г) не исследованы.

нилметилкетона (VI, $R=CH_3$); т. кип. $98-101^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5560; т. пл. пикрата 112° [3].

Взаимодействие изопропенилдиацетилен с диэтиламино.
а) 5 г (0,056 моля) изопропенилдиацетилен нагревают с 7,6 г (0,01 моля) диэтиламина в запаянной ампуле в течение 3 часов при 60° . После перегонки выделено 6,3 г (63%) 1-диэтиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина (VII, $R=C_2H_5$); т. кип. $89-90^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5690; d_4^{20} 0,8812. MR_D найдено 60,58, вычислено 54,55. Найдено %: N 9,28. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,59. ИК спектр: ν_{C-C} 1577, 1588; ν_{C-C} 2141; ν_{CH} 3093 cm^{-1} . Частоты, характерные для $-C\equiv C$, не обнаружены.

б) Смесь 2,5 г (0,028 моля) изопропенилдиацетилен и 20 г (0,068 моля) 50%-ного водного диэтиламина нагревают в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 10 часов. После обработки выделено 1,5 г (38,4%) 1-диэтиламиновинилметилкетона, т. кип. $112-114^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5380; т. пл. пикрата 115° [3].

1-Диэтиламино-6-метилгепт-6-ен-2,4-диин. Смесь 3 г (0,033 моля) изопропенилдиацетилен, 2,5 г (0,034 моля) диэтиламина и 1 г параформа нагревают в 15 мл диоксана при перемешивании в течение 15 часов. Затем реакционную смесь разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт подкисляют 15 мл 5 н соляной кислоты, эфирный слой отделяют, кислый нейтрализуют 5 мл водного аммиака, экстрагируют эфиром, высушивают поташом и разгоняют. Получено 2,3 г (43,4%) 1-диэтиламино-6-метилгепт-6-ен-2,4-диина (VIII) с т. кип. $90-91^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5280; d_4^{20} 0,8694. MR_D найдено 57,70, вычислено 54,67. Найдено %: N 8,18. $C_{12}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,00. ИК спектр: ν_{C-C} 1611; ν_{C-C} 2210, 2158; ν_{CH_2} 3102 cm^{-1} .

Взаимодействие 1-диэтиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина с водным диметиламином. Смесь 2 г 1-диэтиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина (VII, $R=C_2H_5$) и 10 мл 25%-ного водного диэтиламина нагревают в запаянной ампуле при 60° в течение 5 часов. После обработки выделено 1,1 г (64,7%) диэтиламиновинилметилкетона (VI, $R=C_2H_5$); т. кип. $102^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5380; т. пл. пикрата 112° [3].

ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Է. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Լ. Վ. ՕԳԱՆՈՎԱ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ չրալին ամինների և դիմեթիլիզոպրոպանիլդիացետիլ-
ինալին կարբինոլի փոխազդման ռեակցիայի հետևանքով գոյանում են ֆու-
րանիդոններ: Պարզվեց, որ վերջիններս ամինների նախնական միացման պրո-

դուկտների հետագա փոխարկման արդյունքներ են: Գրեթե նման ընթացք ունի նաև իզոպրոպենիլդիացետիլենին ամինների միացման ռեակցիան: Այս պեպքում ֆուրանիդոնների հետ մեկտեղ անջատվել են նաև β -դիալկիլամինո-վինիլմեթիլկետոններ: Ի տարբերություն ջրային ամինների, չոր ամինները չեն միանում դիմեթիլիզոպրոպենիլդիացետիլենային կարբինոլին, իսկ իզոպրոպենիլացետիլենի հետ առաջացնում են նորմալ միացման արդյունքներ՝ դիվինիլացետիլենային ամիններ: Ուսումնասիրվել է նաև իզոպրոպենիլդիացետիլենի վարքը Մանիխի ռեակցիայի պայմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Ա. Վարտանյան, Усп. хим., 31, 1137 (1962).
2. Ս. Ա. Վարտանյան, Ս. Մ. Մելконյան, Ս. Օ. Բադանյան, ЖОРХ, 3, 671 (1967).
3. Ս. Ա. Վարտանյան, Լ. Վ. Օգանովա, Ս. Օ. Բադանյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 297 (1963).
4. Ս. Ա. Վարտանյան, Լ. Վ. Օգանովա, Ս. Օ. Բադանյան, ЖОРХ, 1, 37 (1965).
5. Ս. Ա. Վարտանյան, Լ. Վ. Օգանովա, Ս. Օ. Բադանյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 709 (1964).
6. Ս. Ա. Վարտանյան, Լ. Վ. Օգանովա, Ս. Օ. Բադանյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 19, 87: (1966).
7. А. Н. Волков, А. В. Багданова, Г. П. Кугатова-Шемякина, Изв. АН СССР, ХН, 1964, 1913.

Ереванский государственный университет

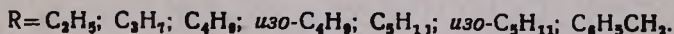
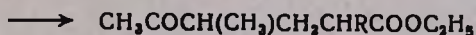
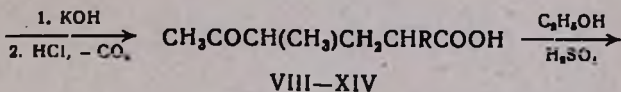
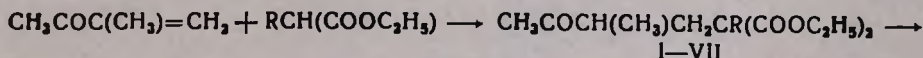
Поступило 11 VII 1969

Табл. 3, библи. ссылок 8.

Для получения β -кетокислот в основном применяется реакция цианэтилирования кетонов [1—3].

По этому методу многочисленные δ -кетокарбоновые кислоты были получены Левиной с сотрудниками [4-7]. Кетокислоты указанного типа получены также окислением замещенных цикlopентанолов [8]. Однако указанные методы позволяют синтезировать кетокислоты с заместителями только в γ -положении.

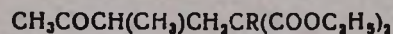
В настоящей работе по реакции Михаэля—конденсацией метилизо-пропенилкетона с замещенными малоновыми эфирами, получен ряд эфиров α,γ -дизамещенных кетокарбоновых кислот:



Экспериментальная часть

3-Метил-5-замещенные-5,5-дикарбэтоксипентаноны-2 (1—VII, табл. 1). Смесь 300 мл абсолютного этилового спирта, 1,3 моля диэтилового эфира замещенной малоновой кислоты и 102,5 г (1,22 моля) свежеперегнанного метилизопропенилкетона перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5—1 часа и медленно прибавляют этилат натрия (приготовленный из 1,3 г натрия и 55 мл спирта) так, чтобы темпера-

Таблица 1

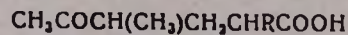


№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	А н а л и з, %				Семикарбазон		
						най­дено	вы­чис­лено		С		Н		т. пл., °C**	% N	
									най­дено	вы­чис­лено	най­дено	вы­чис­лено		най­дено	вы­чис­лено
I*	C ₂ H ₅	78,0	132—133/3	1,4414	1,0266	70,00	70,09	C ₁₄ H ₂₄ O ₅	61,50	61,76	9,00	8,82	125—126	12,74	12,76
II	C ₃ H ₇	68,5	134—136/3	1,4412	1,0164	74,31	74,78	C ₁₅ H ₂₆ O ₅	62,80	62,93	9,2	9,09	132—133	12,36	12,22
III	C ₄ H ₉	74,2	124—126/1	1,4418	1,0034	79,09	79,40	C ₁₆ H ₂₈ O ₅	63,80	64,00	9,50	9,33	131—132	11,35	11,76
IV	изо-C ₄ H ₉	69,7	136/2	1,4420	1,0059	78,90	79,40	C ₁₆ H ₂₈ O ₅	63,85	64,00	9,45	9,33	134—135	11,43	11,76
V	C ₅ H ₁₁	72,0	136—137/2	1,4425	0,9921	83,85	84,02	C ₁₇ H ₃₀ O ₅	65,00	64,96	9,65	9,55	114—115	11,54	11,32
VI	изо-C ₅ H ₁₁	71,8	134—136/2	1,4418	0,9932	83,58	84,02	C ₁₇ H ₃₀ O ₅	64,82	64,96	9,60	9,55	115—116	11,48	11,32
VII	C ₆ H ₅ CH ₂	74,0	178—180/3	1,4920	1,0817	89,36	89,66	C ₁₉ H ₂₆ O ₅	64,90	65,08	7,90	7,78	139—140	10,46	10,79

* По литературным данным [9], т. кип. 130—132°/2 мм: n_D^{20} 1,4402; 1,4420; [10] 135—137°/2 мм; n_D^{20} 1,4436.

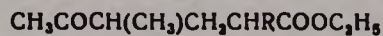
** Перекристаллизовано из воды.

Таблица 2



№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	Т. пл., °С (петр. эф.)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	А н а л и з, %				Семикарбазон			Титрование 0,1 N NaOH			
							найде- но	вычислено		С		Н		т. пл., °С	% N		навеска,	NaOH, мл		
										найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		най- дено	вы- чис- лено				
VIII	C ₂ H ₅	69	115—117/1	—	1,4584	1,0391	45,20	45,30	C ₉ H ₁₆ O ₃	62,58	62,79	9,50	9,30	165—166	17,95	18,34	0,1246	7,00	7,22	
IX	C ₃ H ₇	71	120—122/1	—	1,4596	1,0169	49,82	49,94	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	64,35	64,51	9,89	9,67	147—150	17,00	17,28	0,1518	8,30	8,15	
X	C ₄ H ₉	73	135—136/1	41—42	1,4585	—	—	—	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	65,80	66,00	10,23	10,00	150—151	16,20	16,34	0,1416	6,60	7,07	
XI	изо-C ₄ H ₉	70	117/0,5	65—66	1,4560	—	—	—	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	65,75	66,00	10,16	10,00	158—159	16,76	16,34	0,1322	6,20	6,61	
XII	C ₅ H ₁₁	76	139—141/0,5	45—46	1,4565	—	—	—	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	67,00	67,28	10,50	10,28	125—126	15,62	15,51	0,1258	6,00	5,85	
XIII	изо-C ₅ H ₁₁	75	140/1	49—50	1,4585	—	—	—	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	67,10	67,28	10,60	10,28	128—129	15,78	15,51	0,1348	5,80	6,30	
XIV	C ₆ H ₅ CH ₂	78	156/1	117—118	1,5212	—	—	—	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	71,50	71,79	7,60	7,69	166—167	14,45	14,15	0,1462	6,00	6,20	

Таблица 3



№ соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	Анализ, %			
						найдено	вычислено		С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
XV	C ₂ H ₅	72,6	80/1	1,4310	0,9534	54,28	54,66	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	65,80	66,00	10,20	10,00
XVI	C ₃ H ₇	71,6	89/1	1,4329	0,9341	59,50	59,28	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	67,02	67,28	10,50	10,28
XVII	C ₄ H ₉	71,0	117/2	1,4352	0,9337	63,72	63,89	C ₁₃ H ₂₄ O ₃	68,20	68,42	10,70	10,52
XVIII	изо-C ₄ H ₉	78,9	108/2	1,4324	0,9293	63,67	63,89	C ₁₃ H ₂₄ O ₃	68,25	68,42	10,65	10,52
XIX	C ₅ H ₁₁	80,0	116/1	1,4378	0,9263	69,06	69,51	C ₁₄ H ₂₆ O ₃	69,15	69,40	11,00	10,74
XX	изо-C ₅ H ₁₁	76,8	113/1	1,4364	0,9161	69,12	69,51	C ₁₄ H ₂₆ O ₃	69,20	69,40	10,95	10,74
XXI	C ₆ H ₅ CH ₂	71,4	138/1	1,4925	1,0259	74,15	74,15	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	73,00	73,35	8,50	8,39

тура реакционной смеси не поднялась выше 20—30°. Затем в тех же условиях перемешивают в течение 3,5—4 часов и нейтрализуют рассчитанным количеством (3,4 мл) уксусной кислоты. Отгоняют спирт, остаток разбавляют водой, отделяют маслянистый слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному продукту, промывают водой, высушивают сульфатом магния и после удаления эфира продукт перегоняют в вакууме.

α-Замещенные γ-ацетилвалериановые кислоты (VIII—XIV, табл. 2). Смесь 19,6 г (0,35 моля) едкого кали, 60 мл этилового спирта и 0,16 моля 3-метил-5-замещенного-5,5-дикарбэтоксипентанона-2 перемешивают при комнатной температуре в течение 5—6 часов. Затем нагревают на водяной бане 0,5 часа и отгоняют спирт. Остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют (HCl). Отделяют маслянистый слой от водного и последний экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают водой и высушивают сульфатом магния. После удаления эфира остаток декарбоксилируют под низким давлением (60—70 мм) и перегоняют в вакууме.

Этиловые эфиры α-замещенных γ-ацетилвалериановых кислот (XV—XXI, табл. 3). Смесь 0,03 моля α-замещенной ацетилвалериановой кислоты, 35—40 мл абсолютного этилового спирта и 0,3 мл концентрированной серной кислоты кипятят с обратным холодильником в течение 20—22 часов. Затем отгоняют спирт, остаток выливают в ледяную воду, отделяют маслянистый слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному продукту и промывают раствором бикарбоната натрия (до щелочной реакции), водой и высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

3-ՄԵԹԻԼ-5-ՏԵՂԱԿԱԼԻԿԱՄ-5,5-ԴԻԿԱՐԲԵԹՕՔՍԻՊԵՆՏԱՆՈՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՆ ԵՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Օ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ե. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ ԵՄ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեթիլիզոպրոպանիլկետոնի և տեղակալված մալոնաթթվի դիէթիլէսթերները կոնդենսումով սինթեզված են 3-մեթիլ-3,5-տեղակալված-5,5-դիկարբէթօքսիպենտանոն-2-ներ, Ստացված կետոէսթերները հիդրոլիզի և ապա դեկարբօքսիլման ենթարկելով ստացված են տեղակալված ալցետիլալերիանաթթուներ, որոնք էսթերացվել են համապատասխան էթիլէսթերներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Neuman, C. Werf, J. Am. Chem. Soc., 67, 233 (1945).
2. F. Kuchl, R. Linstead, B. Orkin, J. Org. Chem., 15, 2213 (1950).
3. J. Elvidge, R. Linstead, B. Orkin, J. Org. Chem., 15, 2228 (1950).
4. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 24, 1439 (1950).
5. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 26, 750 (1956).
6. H. Baumgarten, R. Etfert, J. Am. Chem. Soc., 75, 3015 (1953).
7. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, З. С. Сиденко, ЖОХ, 29, 398 (1959).
8. Н. П. Шушерина, Е. А. Лукьянец, И. С. Трубников, ЖОХ, 32, 3602 (1962).

УДК 542.91+547.295.1+547.314

СИНТЕЗ α -ЗАМЕЩЕННЫХ γ -АЦЕТИЛ- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Ш. А. КАЗАРЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1969

Окислением замещенных (β -метил- γ -хлоркротил)уксусных кислот перекисью водорода в среде муравьиной кислоты получены α -замещенные γ -ацетил- γ -валеролактоны. В тех же условиях из 2-бутил-5-фенил-5-хлорпентен-4-овой кислоты получен α -бутил- γ -бензоил- γ -бутиролактон.

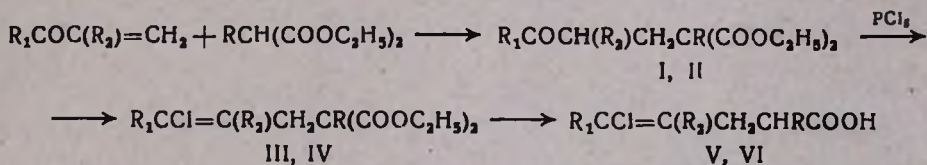
Табл. 1, библи. ссылок 16.

Бутиролактон и его производные интересны как в химическом, так и в биологическом отношении.

Аналогами бутиролактона являются ацетилбутиролактоны, нашедшие применение в органическом синтезе [1—5]. Однако пока синтезированы только α - и β -ацетил- [6—11], а также α -замещенные γ -ацетилбутиролактоны [12].

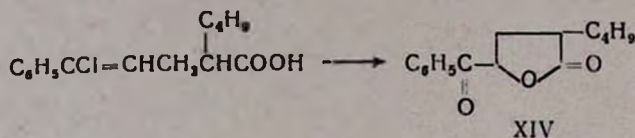
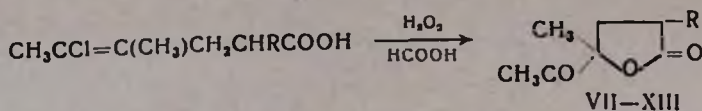
В предыдущих сообщениях были описаны замещенные (β -метил- γ -хлоркротил)уксусные кислоты [13—14]. В настоящей работе мы задались целью подвергнуть эти кислоты окислению перекисью водорода в среде муравьиной кислоты.

Не описанные ранее некоторые замещенные уксусные кислоты получены по известной прописи взаимодействием фенилвинил- и метилизопропенилкетонов с замещенными малоновыми эфирами [15, 16] с последующими превращениями [14] полученных продуктов по схеме:



в I, III, V $R=\text{H}$; $R_1=R_2=\text{CH}_3$; II, IV, VI $R=\text{C}_6\text{H}_5$; $R_1=\text{C}_6\text{H}_5$; $R_2=\text{H}$.

Окислением замещенных (β -метил- γ -хлоркротил)уксусных кислот и 2-бутил-5-хлор-5-фенилпентен-4-овой кислоты перекисью водорода в среде муравьиной кислоты получены α -замещенные γ -ацетил- γ -валеролактоны и α -бутил- γ -бензоилбутиролактон, соответственно:



Экспериментальная часть

3-Метил-5,5-дикарбэтоксипентанон-2 (I). Смесь 128 г (0,8 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты, 160 мл абсолютного этилового спирта, 53 г (0,63 моля) метилизопропенилкетона при комнатной температуре перемешивают 0,5 часа, к ней прибавляют этилат натрия (0,76 г натрия в 30 мл спирта) так, чтобы температура реакционной смеси не изменялась. Перемешивание продолжают 2—3 часа, нейтрализуют рассчитанным количеством уксусной кислоты и отгоняют спирт. Остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки промывают водой и высушивают сульфатом магния. В результате перегонки получают 3-метил-5,5-дикарбэтоксипентанон-2 с выходом 98,4 г (64%); т. кип. 110—111°/1 мм; n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 1,0520. Найдено $M_{\text{РД}}$ 60,75, вычислено 60,93. Найдено %: С 58,86; Н 8,3. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено %: С 59,00; Н 8,19. Семикарбазон плавится при 105—106° (вода—спирт). Найдено %: N 14,09. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_3$. Вычислено %: N 13,95.

4,4-Дикарбэтоксикаприлоилбензол (II). Смесь 108 г (0,5 моля) диэтилового эфира бутилмалоновой кислоты, 120 мл абсолютного спирта, 63,6 г (0,48 моля) свежеперегнанного фенолвинилкетона и 0,8 г гидрохинона перемешивают при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем прибавляют этилат натрия 0,68 г натрия в 20 мл спирта) и оставляют на ночь. После соответствующей обработки продукт перегоняют в присутствии гидрохинона при 174—175°/1 мм. Получено 118,3 г (68%) 4,4-дикарбэтоксикаприлоилбензола; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,0730. Найдено $M_{\text{РД}}$ 94,70, вычислено 94,28. Найдено %: С 68,80; Н 8,60. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$. Вычислено %: С 68,96; Н 8,45.

Диэтиловый эфир (β-метил-γ-хлоркротил)малоновой кислоты (III). К 77 г (0,31 моля) 3-метил-5,5-дикарбэтоксипентанона-2 при охлаждении (лед, соль) и перемешивании небольшими порциями добавляют 66,3 г (0,31) моля) пятихлористого фосфора. Затем смесь слабо нагревают на водяной бане до полного растворения пятихлористого фосфора. В вакууме водоструйного насоса (остаточное давление 40—50 мм рт. ст.) отгоняют образовавшуюся хлорокись фосфора, а остаток при охлаждении обрабатывают 15—25 %-ным спиртовым раствором едкого кали до щелочной реакции (лакмус). Содержимое колбы выливают на измельченный лед, экстрагируют эфиром, промывают водой и высуши-

вают хлористым кальцием. В результате перегонки получают 63,5 г (78%) диэтилового эфира (β -метил- γ -хлоркротил) малоновой кислоты; т. кип. $102-103^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 1,0970. Найдено M_{RD} 64,68, вычислено 65,32. Найдено %: Cl 13,59. $C_{12}H_{18}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 13,52.

1-Фенил-1-хлор-4,4-дикарбэтоксиоктен-1 (IV). По вышеописанной прописи, взаимодействием 23,7 г (0,068 моля) 4,4-дикарбэтоксикаприлоилбензола с 14,2 г (0,068 моля) пятихлористого фосфора синтезирован IV. Выход 20,4 г (82%); т. кип. $168-169^\circ/0,5$ мм; n_D^{20} 1,5070; d_5^{20} 1,0828. Найдено M_{RD} 100,62, вычислено 100,50. Найдено %: Cl 9,60. $C_{20}H_{27}O_4Cl^{1/2}$. Вычислено %: Cl 9,68.

(β -Метил- γ -хлоркротил)уксусная кислота (V). Смесь 20,8 г (0,52 моля) едкого натра, 20 мл воды и 44,6 г (0,17 моля) III нагревают на водяной бане 2—3 часа. Образовавшуюся твердую массу растворяют в воде, экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют (HCl), экстрагируют эфиром и высушивают сульфатом магния. В результате декарбоксилирования и перегонки получают V. Выход 21,2 г (76,7%); т. кип. $102-104^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4691; d_4^{20} 1,1315. Найдено M_{RD} 39,99, вычислено 40,46. Найдено %: Cl 21,62. $C_7H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 21,8.

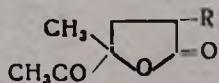
2-Бутил-5-фенил-5-хлорпентен-4-овая кислота (VI). В тех же условиях из 21,3 г (0,058 моля) IV, 6 г (0,15 моля) едкого натра в 6 мл воды получен VI с выходом 11,1 г (72%); т. кип. $172-173^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5355; d_4^{20} 1,1182. Найдено M_{RD} 74,24, вычислено 73,80. Найдено %: Cl 13,00. $C_{18}H_{19}O_2Cl^{1/2}$. Вычислено %: Cl 13,13. На титрацию 0,273 г кислоты израсходовано 10,9 мл 0,0933 н NaOH. $C_{14}H_{18}Cl(COOH)$. Теоретически требовалось 11,09 мл.

α -Замещенные γ -ацетил- γ -валеролактоны (VII—XIII, см. табл.). Смесь 0,1 моля алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)уксусной кислоты и 110 мл 85%-ной муравьиной кислоты нагревают до $40-55^\circ$ и из капельной воронки при перемешивании прикапывают 0,13 моля 35%-ой перекиси водорода, растворенной в 30 мл муравьиной кислоты. Затем продолжают нагревание при $50-70^\circ$ в течение 18—22 часов. Под низким давлением (30—40 мм) перегоняют муравьиную кислоту, а остаток дважды перегоняют в вакууме (см. табл.).

α -Бутил- γ -бензоилбутиролактон (XIV). В тех же условиях из VI получен α -бутил- γ -бензоилбутиролактон с выходом 65%; т. кип. $180-182^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5265; d_4^{20} 1,1278. Найдено M_{RD} 67,00, вычислено 67,33. Найдено %: C 72,98, H 7,52. $C_{18}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 73,17; H 7,31. На титрацию 0,223 г лактона израсходовано 8,8 мл 0,0933 н NaOH. $C_{14}H_{17}O(COOH)$. Теоретически требовалось 8,9 мл.

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	М
					найдено
H	42,00	104—106/2	1,4580	1,1531	33,60
C ₂ H ₅	54,6	94—96/1	1,4530	1,0735	42,80
C ₃ H ₇	45	110—112/3	1,4520	1,0728	47,20
нзо-C ₄ H ₉	56	124—126/3	1,4528	1,0268	52,00
C ₅ H ₁₁	59,3	128—130/2,5	1,4518	1,9593	97,21
нзо-C ₅ H ₁₁	60,5	130—131/3	1,4522	1,0094	56,68
C ₆ H ₅ CH ₂	60,2	162—165/3	1,5210	1,1139	63,39

Таблица



R _D	Молекулярная формула	А н а л и з. ‰				Семикарбазон		
		С		Н		Т. пл., °С (вода—спирт)	‰ N	
		найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено
33,99	C ₇ H ₁₀ O ₃	58,90	59,15	7,30	7,04	171	21,04	21,10
43,22	C ₉ H ₁₄ O ₃	63,20	63,52	8,50	8,23	155—156	18,62	18,50
47,84	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	65,00	65,21	8,70	8,64	146—147	17,23	17,41
52,46	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	65,86	66,16	9,42	9,09	168	16,30	16,47
57,07	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	67,70	67,92	10,10	9,95	166,5—167,5	15,38	15,61
57,07	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	67,78	67,92	10,13	9,95	163—164	15,45	15,61
62,71	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	72,00	72,41	7,10	6,85	186—187	14,25	14,52

α-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ Դ-ԱՑԵՏԻԼ-Դ-ՎԱԼԵՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Ե. Զ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ՇԱՐԿԻՍՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պարզված է, որ տեղակալված β-մեթիլ-Դ-քլորկրոտիլքացախաթթուները մրջնաթթվի միջավայրում ջրածնի գերօքսիդով օքսիդացնելիս առաջացնում են α-տեղակալված Դ-ացետիլ-Դ-վալերալակտոններ: Նույն պայմաններում 1-բուտիլ-β-ֆենիլ-5 - քլոր-4-պենտենաթթվի օքսիդացմամբ ստացվում է α-բուտիլ-Դ-բենզոիլլաուկտոն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 594 (1965); Арм. хим. ж., 20, 620 (1967).
2. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, Ш. А. Казарян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 20, 735 (1967).
3. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР № 194824 (1967).
4. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, Ш. А. Казарян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР № 230805 (1968), бюлл. изобрет. № 35, 15. II. 1968.
5. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 228 (1969).
6. A. Haller, F. March, C. r., 136, 434 (1903); 137, 11 (1904).
7. Пат. США 2.397.134 (1946) [С. А., 40, 4394 (1946)].
8. R. M. Adams, C. A. Vander Werf, J. Am. Chem. Soc., 72, 4368 (1950).
9. Ф. Н. Степанов, ЖОХ, 27, 1042 (1957).
10. R. Robinson, E. S. Eljo, J. Chem. Soc., 1941, 582.
11. В. Б. Писков, ЖОХ, 30, 1360 (1960).
12. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Науч. тр. ЕГУ, ХС, 44, 2, 25 (1954); 53, 3, 15 (1956); 60, 4, 9 (1957).
13. М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 996 (1968).
14. М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 224 (1969).
15. C. F. H. Allen, H. W. J. Cressman, J. Am. Chem. Soc., 55, 2953 (1933).
16. Н. К. Кочетков, А. Е. Васильев, ЖОХ, 32, 1703 (1962); 6, 596 (1936).

НЕКОТОРЫЕ N,N-БЕНЗИЛАЛКИЛАМИНОЭТИЛАМИДЫ ПИРИДИН-β- и γ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН и А. А. САНАСАРЯН

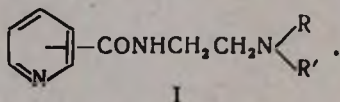
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 25 VII 1968

Получено шесть N,N-бензилалкиламиноэтиламидов пиридин-β- и γ-карбонových кислот с целью исследования их влияния на сердечно-сосудистую систему.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Алкил- и аралкиламины изомерный пиридинкарбонových кислот с общей формулой I обладают биологической активностью:



Из этого ряда соединений были отобраны препараты противогистаминного действия [1], нашедшие применение в практической медицине.

С целью исследования действия такого типа соединений на сердечно-сосудистую систему получен ряд амидов пиридин-β- и γ-карбонových кислот аналогичного строения, в которых одним из радикалов аминной группы является бензильный, а второй—алкильный остаток.

Амиды получены взаимодействием N,N-бензилалкилэтилендиаминов с хлорангидридами пиридинкарбонových кислот. Промежуточные диамины (табл. 1), в свою очередь, получены взаимодействием бензилалкиламинов в нейтральном растворителе с гидрохлоридом β-хлорэтиламина [2].

Конечные аминокислоты представляют собой тягучие вязкие продукты, молекулярную рефракцию которых невозможно было определить. ИК спектры соединений, снятые Хажакяном, показали характерную для амидов полосу поглощения в области 1634 см⁻¹.

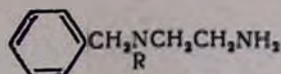
Растворимые соли аминокислот, представляющие собой некристаллизующиеся тягучие масла, переданы на исследование фармакологических свойств.

Экспериментальная часть

N,N-Бензилалкилэтилендиамины получены известным методом [2] с некоторыми изменениями в деталях. Смесь 27,8 г (0,35 моля) гидрохло-

рида β-хлорэтиламина и 0,5 моля бензилалкиламина в абсолютном спирте помещают во вращающийся автоклав и вращают до прекращения саморазогревания. Затем нагревают при 85—95° 8—10 часов. При внешнем охлаждении подкисляют соляной кислотой, отгоняют в вакууме водоструйного насоса спирт, оставшуюся кашеобразную массу при внешнем охлаждении обрабатывают едким кали и экстрагируют бензолом. Экстракт высушивают едким кали, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

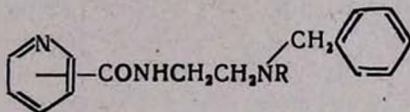
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %					
						найдено	вычислено	С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	39,5	95—96/2	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	0,9769	1,5246	51,59	52,14	73,31	73,17	10,00	9,75	17,19	17,07
C ₂ H ₅	58,7	101—102/2	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	0,9421	1,5118	58,75	58,69	73,82	74,10	10,25	10,17	15,54	15,71
C ₃ H ₇	68,5	105—108/2	C ₁₂ H ₂₀ N ₂	0,9240	1,5044	61,56	61,37	74,89	74,94	10,51	10,48	14,49	14,57

Хлорангидриды пиридин β- и γ-карбоновых кислот. Получают взаимодействием калиевых солей пиридин-β- и -γ-карбоновых кислот с хлористым тиоилом в среде сухого четыреххлористого углерода [3]. Выход β-изомера 80,8%; т. кип. 90—92°/15 мм; γ-изомера 78%; т. кип. 95—97°/19 мм.

Таблица 2



	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
β-пиридил	CH ₃	78,1	180—182/0,9	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O	71,22	71,39	7,18	7,11	15,75	15,60
γ-пиридил	CH ₃	80,0	175—177/0,5	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O	71,69	71,39	7,39	7,11	15,54	15,60
β-пиридил	C ₂ H ₅	75,2	184—185/0,8	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O	72,39	72,05	7,51	7,47	15,16	14,82
γ-пиридил	C ₂ H ₅	75,0	186—188/0,6	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O	72,98	72,05	7,42	7,47	14,89	14,82
β-пиридил	C ₃ H ₇	69,8	188—189/0,6	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O	72,80	72,69	7,60	7,79	14,00	14,16
γ-пиридил	C ₃ H ₇	63,0	191—193/0,6	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O	72,91	72,69	7,88	7,79	14,29	14,16

N,N-Бензилалкиламиноэтиламиды пиридин-β- и γ-карбоновых кислот. К 5,1 г (0,036 моля) хлорангидрида соответствующей кислоты в 50 мл абсолютного бензола при перемешивании приливают 0,04 моля диамина, растворенного в 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане 4 часа при 70—80°, по охлаждении обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра, отделяют бензольный слой, а водный экстрагируют бензолом. Экстракт высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

β- և γ-Պիրիդին-4 և 3-Արբունաթթուների Մի քանի
N,N-Բենզիլալկիլամինալկիլամիդներ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Ն. Ա. ՍԱՆԱՍԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Թթուների քլորանհիդրիդների և համապատասխան պիամինների փոխազդմամբ ստացված են պիրիդին-β- և γ-կարբոնաթթուների N,N-բենզիլալկիլամինալկիլամիդներ:

Ամինաամիդների ջրում լուծելի աղերը հանձնված են փորձարկման՝ սիրտանոթային սիստեմի վրա նրանց ունեցած ազդեցության տեսակետից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Y. Villani, N. Sperber, J. Land, J. Am. Chem. Soc., 72, 2724 (1950).
2. H. Zinner, H. Fiedler, Arch. Pharm. 291, 330 (1958).
3. M. Mihajlov, N. Peeva, Докл. Болг. АН, 18, 39 (1965); РЖХ 9ж. 132 (1966).

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФОСФОНАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Л. А. САРКИСЯН, М. П. ЗАВЛИН, М. А. СОКОЛОВСКИЙ, К. Л. ХУДОЯН,
 С. Г. АЙРАПЕТЯН и В. Х. АЗАРЯН

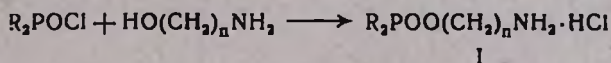
Ереванский отдел научно-исследовательского и проектного института
 полимеризационных пластмасс

Поступило 21 IV 1969

Синтезированы β-аминоэтиловые эфиры β-хлорэтилфенилфосфиновой и винилфенилфосфиновой кислот. Полученные новые мономеры способны к реакции гомополиконденсации и гомополиприсоединения. Установлена пластифицирующая и модифицирующая способность олигомера, полученного из β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее [1] было показано, что при взаимодействии хлорангидридов кислот фосфора с аминспиртами образуются соответствующие аминоалкиловые эфиры кислот фосфора.

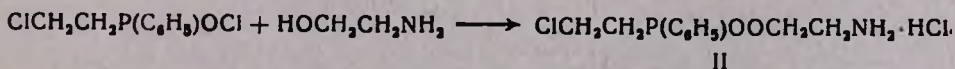


В зависимости от природы исходного хлорангидрида по этой реакции могут быть получены эфиры кислот фосфора с одной, двумя или тремя аминоалкиловыми эфирными группами.

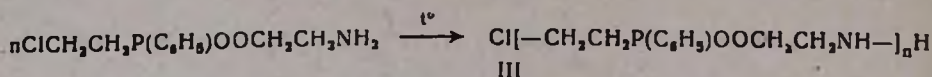
Для синтеза фосфорсодержащих полимеров наибольший интерес представляют диаминоалкиловые эфиры, которые в сочетании с дикарбоновыми кислотами или диизоцианатами могут давать соответствующие полиэфироамиды или полиэфиромочевины.

Если в указанных синтезах молекулы дикарбоновых кислот или диизоцианатов не содержат фосфора, то в образующихся полимерах лишь половина звеньев цепи содержит фосфор. Представляет интерес синтез новых фосфорсодержащих мономеров из класса аминоалкиловых эфиров кислот фосфора, которые были бы способны к реакции гомополиконденсации или гомополиприсоединения, в результате которой каждое звено цепи полимера содержало бы фосфор.

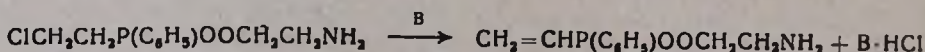
С этой целью нами было предпринято исследование взаимодействия хлорангидрида β-хлорэтилфенилфосфиновой кислоты с этаноламином, в результате которого был получен не известный ранее β-аминоэтиловой эфир β-хлорэтилфенилфосфиновой кислоты (II):



Исследование свойств β-аминоэтилового эфира β-хлорэтилфенилфосфиновой кислоты показало, что он действительно способен вступать в реакцию гомополиконденсации:



Полученный полифосфонат III—темно-коричневая смола с т. пл. 80° и молекулярным весом до 4000. Он представляет интерес как высокомолекулярный пластификатор, обладающий антиперенными свойствами для полимеров полиамидной природы. Представлялось интересным изучение возможности получения такого же типа полифосфонатов, но при помощи реакции гомополиприсоединения. С этой целью дегидрохлорированием β-аминоэтилового эфира β-хлорэтилфенилфосфиновой кислоты был получен и охарактеризован β-аминоэтиловый эфир винилфенилфосфиновой кислоты:



где В — спиртовой раствор КОН)

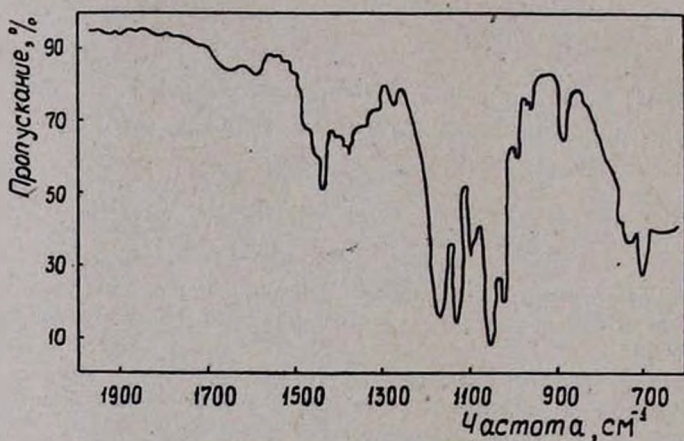
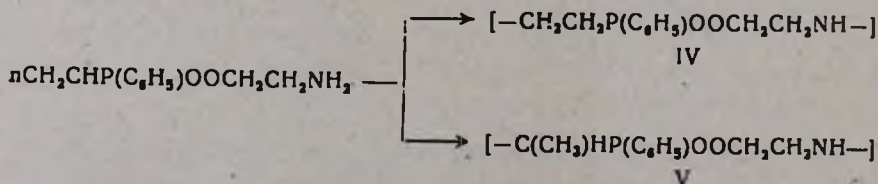


Рис.

ИК спектр полученного продукта приведен на рисунке. При 160° и выше аминоэтиловый эфир винилфенилфосфиновой кислоты подвергается гомополиприсоединению. При этом необходимо было считаться с возможностью прохождения реакции по двум направлениям:



В случае реализации первого направления продукт по своему строению должен соответствовать полифосфонату, образуемому в процессе гомополиконденсации β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты.

ИК спектры полифосфонатов, полученных гомополиконденсацией β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты и гомополиприсоединением β -аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты, оказались идентичными. Это позволяет заключить о реализации первого направления представленной выше схемы, т. е. о β -присоединении аминогруппы по двойной связи винилфосфиновой группировки, что согласуется с данными, полученными Кабачником [3] и Пудовиком [4] по присоединению нуклеофильных реагентов к винилфосфиновым кислотам.

Экспериментальная часть

β -Аминоэтиловый эфир β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты. К раствору 6,1 г (0,1 моля) этаноламина в 50 мл абсолютного эфира в течение 1—1,5 часов при перемешивании приливают раствор 22,3 г хлорангидрида β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты в 50 мл того же растворителя со скоростью, обеспечивающей равномерное кипение эфира. После прибавления всего хлорангидрида смесь нагревают на кипящей бане еще 1 час, отделяют выпавший гидрохлорид β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты от эфира, промывают свежей порцией эфира и сушат. Получается очень гигроскопический продукт с т. пл. 66°. Найдено %: P 10,52; 10,48; N 4,57; 4,52; $C_{10}H_{15}ClO_2PN$. Вычислено %: P 10,9; N 4,92 (по Ван-Слайку). 28,4 г гидрохлорида β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты в растворе абсолютного спирта обрабатывают алкоголем натрия, приготовленным из 2,3 г натрия в 75 мл спирта. Раствор отделяют от выпавшей поваренной соли и выпаривают. В остатке получают β -аминоэтиловый эфир β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты с выходом 85%. Найдено %: P 12,35; 12,31; N 5,17; 5,12. $C_{10}H_{15}ClO_2PN$. Вычислено %: P 12,52; N 5,66.

Гомополиконденсация β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты. В пробирку, снабженную обратным холодильником, помещают 4 г β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты и нагревают 2 часа при 160°, а затем еще 4 часа при 100° и остаточном давлении 15 мм рт. ст. В результате получают растворимую в спирте смолу; т. пл. 80°, $\eta_{\text{отн}}$ 1%-ного спиртового раствора 1,42; М (криоскопически) 4000. Найдено %: P 14,40; 14,52. Вычислено %: P 14,42.

β -Аминоэтиловый эфир винилфенилфосфиновой кислоты. К раствору 7 г β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты в 40 мл сухого этанола прибавляют в течение 20 минут раствор 1,6 г едкого кали в 2,5 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь нагревают

еще 25 минут и отфильтровывают выпавший хлористый калий. После отгонки спирта получают 5,1 г (73%) β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты; d_4^{20} 1,1021; n_D^{20} 1,4970. Найдено %: P 14,35; N 6,44; MR_D 56,20; бромное число 74,3. $C_{10}H_{14}NO_2P$. Вычислено %: P 14,70; N 6,68; MR_D 55,36. Гомополиприсоединение β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты осуществляется по следующей методике: 2 г β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфорной кислоты нагревают в течение 6 часов при температуре 200° в токе аргона. Образуется растворимая в спирте смола с т. разм. 90–100°, M (криоскопически) 3000. Найдено %: P 14,30; N 6,40. Вычислено %: P 14,70; N 6,68.

Пластификация и модификация пленок полиамидной природы олигомером β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты. Необходимо отметить хорошую совместимость полученного нами олигомера β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты с полиамидами типа «С-6», полученными соконденсацией соли АГ (адипиновая кислота и гексаметилендиамин), 17 мол. %, СГ (себацಿನовая кислота и гексаметилендиамин) 17 мол. % и капролактама 66 мол. %.

Таблица

Некоторые свойства пленки «С-6», модифицированной олигомерами общей формулы $[-CH_2CH_2P(C_6H_5)OOCCH_2CH_2NR-]_n$

Процент модификатора	Калибр пленки, мм	Процент фосфора в пленке	Морозостойкость по прибору, °C	Прочность на разрыв, кг/мм ²		Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Устойчивость к истиранию (обороты)	Прочность на разрыв, кг	Т. разм., °C	Горючесть
				продол.	попер.						
—	0,07	—	— 5	3,67	3,87	350—400	200—300	2000	0,65	150	горит
10	0,06	1,6	— 15	4,2	4,5	370—420	270—310	1500	0,93	до 300	не горит
15	0,06	2,6	15—20	2,9—2,8	2,9—3,2	400	300	1300—1500	0,87	до 340	не горит
20	0,07	3,2	15—20	2,6—3,4	3,2—3,4	400	250	1300—1500	0,98	до 340	не горит
10	0,06	1,5	— 25	4,1	4,3	420	300	1000	0,91	до 320	не горит
15	0,07	2,7	— 20	3,1—3,4	3,1—3,5	450	350	2000	0,82	до 350	не горит
20	0,07	3,4	— 25	2,7—2,9	3,6—3,8	430	320	2000	0,97	до 360	не горит

Изучение влияния названного пластификатора на свойства пленок, полученных на основе «С-6», показывает, что введение пластификатора в количестве до 20% от веса полимера незначительно снижает физико-механические показатели его, но при этом увеличивается морозостойкость пленок (10—25°) и появляются их самогасящие свойства. Особо следует отметить повышение температуры размягчения пластифицированных полиамидных пленок на 150—200° (см. табл.). Это обстоятельство, по-видимому, указывает на вторичные конденсационные процессы, проходящие при нагревании между функциональными группами полимера и пластификатора и приводящие к образованию сшитых струк-

тур. Модификация пленок олигомером β -аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты проводилась следующим образом: в раствор 56 г полиамидной смолы «С-6» в 250 мл этанола при перемешивании вносят 12 г (0,04 моля) олигомера β -аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты. Эту смесь 2 часа оставляют на холоду, а затем в течение 4 часов кипятят на водяной бане, после чего образуется прозрачная однородная масса, которая используется для отлива полиамидной пленки.

Некоторые свойства модифицированных пленок «С-6» приведены в таблице.

ՀԱՍՏԱՆՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

ՀԱՍՏԱՆՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՈՐ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ՊՈԼԻՀԱՍՏԱՆԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

1. Զ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Մ. Պ. ԶԱՎԻՆ, Մ. Ա. ՍՈԿՈԼՈՎՍԿԻ, Կ. Լ. ԽՈՒՐՈՅԱՆ,
Ս. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Վ. Խ. ԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են ֆոսֆինային թթվի β -ամինաէթիլ- β -քլորոֆենիլ- և ամինաէթիլփենիլֆենիլ էսթերները: Ցույց է տրված, որ ստացված նոր մոնոմերն ընդունակ է ենթարկվելու պոլիմերացման և պոլիկոնդենսացման ռեակցիաների:

Հաստատված է, որ վինիլֆենիլֆոսֆինային թթվի β -ամինաէթիլ էսթերից ստացված օլիգամերային բնույթի խեղճ օժտված է պլաստիֆիկացնող և մոդիֆիկացնող հատկությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Соколовский, П. М. Завлин, ЖОХ, 30, 3562 (1960).
2. М. А. Соколовский, С. Г. Айрапетян, Е. Л. Гефтер, И. А. Рогачева, Авт. свид. № 166030.
3. П. М. Завлин, М. А. Соколовский, С. Г. Айрапетян, Е. Л. Гефтер, Авт. свид. № 163752.
4. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чужок-Жун-Юй, ЖОХ, 32, 3340 (1962).
5. А. Н. Пудовик, Г. М. Денисова, ЖОХ, 23, 263 (1953).

УДК 542.91+547.415.1

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОВ

XVII. НЕКОТОРЫЕ N-ФЕНИЛ-N-п-АЛКОКСИФЕНИЛ-N',N'-ДИАЛКИЛ-ЭТИЛЕНДИАМИНЫ

О. Л. МНДЖОЯН, А. С. КАЗАРЯН, С. Н. АСРАТЯН и
 Е. Г. ДЖАМПОЛАДЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 I 1968

Осуществлен синтез N-п-алкоксифенил-N-фенил-N',N'-диметил- и диэтилэтилендиаминов взаимодействием п-алкоксидифениламинов с соответствующими β-диалкиламиноэтилхлоридами.

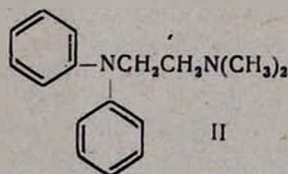
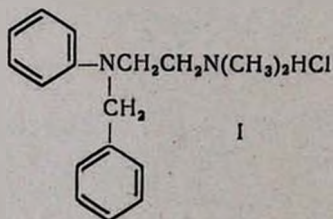
Фармакологические исследования показали, что эти соединения имеют антигистаминную активность и вместе с тем обладают местноанестезирующими свойствами, причем эта активность максимальна в случае N-фенил-N-п-изопропоксифенил-N',N'-диметилэтилендиамина.

Табл. 4, библиограф. ссылки 5.

Известные антигистаминные соединения, применяемые в медицинской практике, принадлежат к различным классам органических соединений, в том числе и к производным этаноламина и этилендиамина.

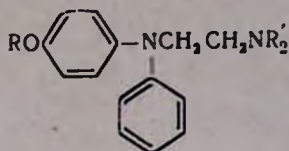
В зависимости от природы заместителей у азотов или кислорода в некоторых случаях соединения приобретают совершенно новые биологические свойства—холинолитические, спазмолитические, противосудорожные, анестетические и другие.

Это обстоятельство явилось причиной поисков новых производных этаноламина и этилендиамина. Была проверена необходимость наличия бензильной группы в молекуле антергана I; для этого бензильная группа была заменена фенильной II.



Как показали фармакологические испытания, N,N-дифенил-N',N'-диметилэтилендиамина практически лишен антигистаминной активности.

Для изучения влияния алкоксильной группы осуществлен синтез N-фенил-N-п-алкоксифенил-N',N'-диалкилэтилендиаминов следующего строения:



где $\text{R}=\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_{11}$, включая *изо*-радикалы; $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

Синтез этих соединений осуществлен взаимодействием *п*-алкоксидифениламинов с β -диалкиламиноэтилхлоридами в присутствии амида натрия или едкого натра (см. табл. 2 и 3); выходы конечных продуктов в обоих случаях отличаются друг от друга незначительно.

п-Алкоксидифениламины были получены алкилированием *п*-оксидифениламина алкилгалогенидами в присутствии едкого кали.

Определялась основность *п*-алкоксифенилфениламинов и тетразамещенных этилендиаминов в 50%-ных водноспиртовых растворах этих соединений (см. табл. 4). Как и следовало ожидать, дифениламины являются более слабым основанием, чем *п*-алкоксидифениламины. С увеличением алкильного радикала алкоксильной группы основность увеличивается. Эти амины при комнатной температуре в абсолютном эфире с хлористым йодородом образуют гидрохлориды, однако в таких же условиях четвертичные аммониевые соли с йодистым метилом не образуются.

При измерении рН 5%-ного водноспиртового раствора *N*-фенил-*N,N'*-диалкилэтилендиаминов было установлено, что основность у них больше, чем у соответствующих *п*-алкоксидифениламинов. Однако в данном случае отмечается некоторое снижение основности при удлинении алкильного радикала алкоксильной группы.

Установлено, что *N*-фенил-*N,N'*-алкоксифенил-*N,N'*-диалкилэтилендиамины в различных растворителях (эфир, этанол, ацетон) и при повышенных температурах образуют только моногидрохлориды и монойодметилаты. Таким образом, при переходе от *п*-алкоксидифениламинов к соответствующим диалкилэтилендиаминам основность снижается.

Фармакологические исследования показали, что монохлористоводородные соли всех перечисленных диаминов в той или иной степени обладают антигистаминной активностью.

Среди этих препаратов гидрохлорид *N,N'*-пропоксифенил-*N*-фенил-*N,N'*-диэтилэтилендиамина является наиболее активным; на изолированном отрезке тонкой кишки морской свинки препарат в разведении 1×10^{-6} полностью предотвращает спазм, вызванный гистамином и имеет приблизительно такую же активность, что и антегран.

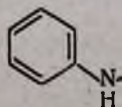
Исследование терминальной анестезии препаратов проводилось на роговице глаза кролика по методике Ренье, а проводниковой—на седалищном нерве лягушки.

Выяснилось, что все соединения обладают как терминальной, так и проводниковой анестетической активностью в различной степени. Наибольшую терминально-анестетическую активность проявляют хлористоводородные соли *N,N'*-этоксифенил-*N*-фенил-*N,N'*-диметилэтилендиамина и *N,N'*-изопропоксифенил-*N*-фенил-*N,N'*-диметилэтилендиамина.

Анестезирующий эффект от 0,5%-ного раствора препаратов выражается в 680—800 ед. Ренье, а от 1%-ного раствора—1100—1150 ед. Ренье, что несколько превосходит эффект, получаемый от диканна.

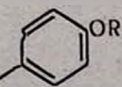
Однако при больших концентрациях (1%-ный раствор) в начале инстиляции наблюдается гиперемия, слезоточивость.

В отношении проводниковой анестезии хлористоводородные соли *N,N'*-изобутоксифенил-*N*-фенил-*N,N'*-диэтилэтилендиамина и *N,N'*-изопропоксифенил-*N*-фенил-*N,N'*-диэтилэтилендиамина в концентрации 0,1%-ного раствора действуют более продолжительно (50—60 минут), чем остальные соединения.



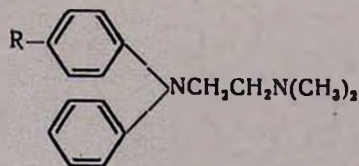
R	Выход, %	Т. пл., °C т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	Т. пл. гидрохлоридов, °C
H	—	80—82	$C_{12}H_{11}NO$	158—159
CH_3	62,0	98—100	$C_{13}H_{13}NO$	117—118
C_2H_5	66,4	72—73	$C_{14}H_{15}NO$	148—149
C_3H_7	62,0	60—62	$C_{15}H_{17}NO$	120—121
<i>изо</i> - C_3H_7	87,7	85—87	$C_{15}H_{17}NO$	235—237
C_4H_9	71,5	45—46	$C_{16}H_{19}NO$	111—112
<i>изо</i> - C_4H_9	70,9	60—61	$C_{16}H_{19}NO$	105—107
C_5H_{11}	71,8	187—192/3	$C_{17}H_{21}NO$	281—283
<i>изо</i> - C_5H_{11}	76,8	215—220/3	$C_{17}H_{21}NO$	85—87

Таблица 1



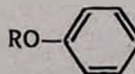
А н а л и з, %							
С		Н		N		Cl (в гидрохлоридах)	
вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но
77,84	78,03	5,94	6,60	7,50	7,90	16,01	16,25
78,40	78,02	6,53	6,21	7,03	6,87	15,56	15,70
78,88	79,15	7,03	6,95	6,56	6,74	14,20	14,70
79,26	79,40	7,54	7,55	6,16	6,06	13,51	13,95
79,26	79,30	7,54	7,56	6,16	6,12	13,51	13,86
79,63	79,72	7,94	8,10	5,80	5,67	12,83	13,08
79,63	78,09	7,94	7,90	5,80	5,48	12,83	13,24
79,96	80,33	8,29	7,94	5,49	5,82	11,80	11,50
79,96	79,72	8,29	8,05	5,49	5,81	11,80	12,10

Таблица 2



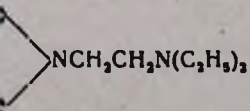
R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	$M_R D$		А н а л и з, %										Т. пл. солей, °С	
						вычислено	найдено	С		Н		N		Cl (в гидрохл.)		вычислено	найдено	гидрохлоридов	бидметиллатов
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено				
H	46,0	145—150/4	$C_{16}H_{20}N_2$	1,6203	1,2660	76,766	75,283	79,68	79,60	8,32	8,88	11,65	11,7	12,83	12,45			163—165	165—167
CH_3O	28,0	190—191/4	$C_{17}H_{22}N_2O$	1,5868	1,0595	83,027	85,613	75,55	75,32	8,15	8,60	10,37	11,48	11,57	11,13			188—190	135—137
C_2H_5O	46,0	189—191/4	$C_{18}H_{24}N_2O$	1,5818	1,0455	87,645	87,131	76,05	76,06	8,48	8,26	9,85	9,70	11,07	11,20			196—197	96—97
C_3H_7O	38,2	185—188/4	$C_{19}H_{26}N_2O$	1,5873	1,0558	92,263	93,444	76,52	77,82	8,71	8,32	9,38	9,75	10,60	10,53			136—138	135—137
изо- C_3H_7O	42,9	185—187/4	$C_{19}H_{26}N_2O$	1,5865	1,0549	92,263	93,431	76,52	76,69	8,71	8,46	9,38	8,87	10,60	10,33			169—171	141—142
C_4H_9O	64,67	195—198/4	$C_{20}H_{28}N_2O$	1,5832	1,1710	96,884	94,566	77,29	77,05	9,29	9,20	9,29	9,4	10,18	9,33			249—250	152—154
изо- C_4H_9O	43,8	197—200/4	$C_{20}H_{28}N_2O$	1,5804	1,0423	96,884	95,541	77,29	77,71	9,29	9,33	9,29	9,33	10,18	9,55			162—163	153—154
$C_5H_{11}O$	44,4	205—207/4	$C_{21}H_{30}N_2O$	1,5841	1,0291	101,499	105,143	77,31	77,08	9,19	8,82	8,58	9,19	9,79	9,42			*	188—189
изо- $C_5H_{11}O$	43,2	215—217/4	$C_{21}H_{30}N_2O$	1,5832	1,0301	101,499	105,730	77,31	77,14	9,19	9,44	8,58	8,95	9,79	9,56			174—176	181—183

* В кристаллическом состоянии выделить не удалось.



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR
						вычислено
CH_3	22,4	182—184/3	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{ON}_2$	1,5722	1,0248	92,263
C_2H_5	53,5	190—195/3	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ON}_2$	1,5569	1,0104	96,884
C_3H_7	19,5	202—204/3	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{ON}_2$	1,5634	1,0144	101,459
<i>н</i> - C_3H_7	40,0	192—194/1	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{ON}_2$	1,5601	1,0015	101,499
C_4H_9	50,0	213—217/3	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ON}_2$	1,5589	1,0037	106,117
<i>н</i> - C_4H_9	63,8	210—215/3	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ON}_2$	1,5568	1,0056	106,117
C_5H_{11}	45,5	219—221/3	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{ON}_2$	1,5572	1,0058	110,735
<i>н</i> - C_5H_{11}	28,4	223—225/3	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{ON}_2$	1,5570	1,0057	110,735

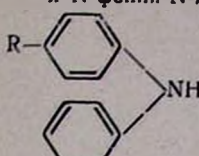
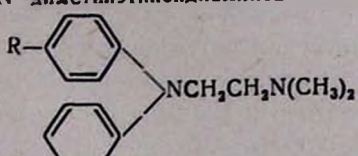
Таблица 3



D	А н а л и з, %								Т. пл. солей, °С	
	С		Н		N		Cl (в гидрохл.)		гидро-хлоридов	подмети-латов
	най-дено	най-дено	най-дено	най-дено	най-дено	най-дено	най-дено	най-дено		
94,903	76,50	76,22	8,72	8,63	9,39	9,06	10,61	10,70	66—68	105—107
98,463	76,92	77,23	8,97	9,03	8,97	9,15	10,10	10,34	139—141	115—117
100,684	77,30	77,59	9,20	9,13	8,59	8,35	9,78	10,07	139—140	85—87
104,057	77,30	77,96	9,20	9,37	8,59	8,37	9,78	10,19	122—124	113—115
109,964	77,65	77,76	9,44	9,39	8,23	8,85	9,13	12,21	95—97	82—84
109,695	77,65	78,15	9,44	9,87	8,23	8,62	9,13	10,53	152—53	68—70
113,506	77,91	77,42	9,35	9,01	7,90	8,10	8,86	9,58	88—91	79—80
113,241	77,91	77,56	9,35	9,60	7,90	7,64	8,86	9,68	127—128	91—92

Таблица 4

Значение pH 5%-ного водноспиртового раствора *п*-алкоксифениламинов и *N*-фенил-*N*-*п*-алкоксифенил-*N'*,*N'*-диметилэтилендиаминов

			
R	pH	R	pH
H	7,77	H	9,37
OH	7,87	CH ₃ O	9,40
CH ₃ O	7,77	C ₂ H ₅ O	9,32
C ₂ H ₅ O	7,88	C ₃ H ₇ O	9,29
C ₃ H ₇ O	7,97	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	9,28
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ O	7,99	C ₄ H ₉ O	9,26
C ₄ H ₉ O	8,01	<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	9,27
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ O	8,12	C ₅ H ₁₁ O	9,11
C ₅ H ₁₁ O	8,17	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ O	9,28
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ O	8,27		

Обезболивающее действие этих препаратов примерно равно действию новокаина.

В серии опытов с хлористым барием было установлено, что эти соединения в разведении 1×10^{-7} и 1×10^{-6} не обладают спазмолитическим действием. В тех же концентрациях не влияют на периферические М-холинореактивные структуры, хотя и в отдельных случаях выявляется их слабый Н-холинолитический эффект. Аналогичные результаты наблюдаются при изучении влияния препаратов на центральные Мп и Н-холинореактивные системы. Эти соединения в дозе 50 мг/кг (мышам подкожно) не предупреждают гиперкинез, вызванный ареколином, но несколько уменьшают никотиновые судороги.

Моноидометилаты вышеуказанных диаминов лишены как антигистаминной, так и анестетической активности.

По данным фармакологических испытаний, с заменой бензильного радикала в антергане фенильным снижается антигистаминная активность. Введение метоксильной группы в пара-положение фенильного радикала еще больше снижает эту активность, однако с увеличением алкильного радикала алкоксильной группы активность снова возрастает и доходит до своего максимума в случае *N*-*п*-пропоксифенил-*N*-фенил-*N'*,*N'*-диэтилэтилендиамина.

Аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении анестетической активности этих препаратов. При замене в антергане бензильного остатка фенильным терминальная анестезия увеличивается, введение алкоксильной группы в виде метоксильной вызывает снижение, однако в случае этоксильной наблюдается повышение.

Новые производные этилендиамина можно отнести к анестетикам, т. е. подобная структура специфична больше для анестезии, чем для антигистаминного действия. Наиболее активным соединением является *N*-*п*-изопропокси-*N*-фенил-*N'*,*N'*-диметилэтилендиамин.

Экспериментальная часть

n-Пропоксиdifениламин. 74 г (0,39 моля) *n*-оксидифениламина смешивают с раствором 36 г (0,64 моля) едкого кали в 324 мл абсолютного этилового спирта. Перемешивают в течение 45 минут при комнатной температуре и затем прикапывают 48 г (0,39 моля) бромистого пропила. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 1,5 л ледяной воды и подкисляют 30%-ной соляной кислотой до $\text{pH}=4$. При охлаждении ледяной водой вещество выпадает в осадок; его отфильтровывают и перекристаллизовывают из 250 мл этилового спирта, применив активированный уголь. После высушивания выход продукта коричневого цвета составляет 55,6 г (96,2%); т. пл. 40—42°. Остальные *n*-алкоксидифениламины были получены аналогично (табл. 1).

N-Фенил-*N*-*n*-бутоксифенил-*N'*,*N'*-диметилэтилендиамин. а) Получение с помощью амида натрия. В 200 мл жидкого аммиака вносят 0,1 г нитрата трехвалентного железа. К образовавшемуся желтому раствору в течение 30 минут прибавляют кусками 2 г (0,087 г-ат) натрия, продолжают перемешивание в течение 30 минут (температура в колбе—15—20°). При этой же температуре прибавляют 15 г (0,062 моля) *n*-бутоксидифениламина с т. пл. 45—46°, через 40 минут, продолжая перемешивание при комнатной температуре (причем температура в колбе повышается до 10—15°), добавляют 6,66 г (0,062 моля) свежеперегнанного β -диметиламиноэтилхлорида в 25 мл абсолютного толуола. Смесь нагревают при 100—150° в течение 6—8 часов, охлаждают, прибавляют 80 мл воды, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом натрия, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Выход продукта с т. кип. 184—189°/1,5 мм 12 г (64,64%).

б). Получение с помощью едкого натра. Смесь 15 г (0,62 моля) *n*-бутоксидифениламина, 4 г (0,1 моля) едкого натра, 8,93 г солянокислого β -диметиламиноэтилхлорида и 25 мл безводного толуола помещают в колбу, присоединенную к водоотделителю, и нагревают при 140—150° при перемешивании в течение 6—8 часов. После охлаждения обработку осуществляют, как описано выше. Выход продукта с т. кип. 185—189°/1,5 мм 11 г. (56,6%) (табл. 2 и 3).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVII. *N*-Ֆենիլ-*N*-պ-ԱԿՈՔՍԻՖԵՆԻԼ-*N'*,*N'*-ԴԻԱԿԻԼԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐ

2. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Ն. ՀԱՍՐԱՔՅԱՆ և Ե. Դ. ԶԱՄՊՈԼԱԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

պ-ԱԿՈՔՍԻԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ու β -ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՎՈՒՄԱԳՆԱԺՐ ՍԻՆՑԵԶԻ ԵՆՔ ՀԱՄԱՊԱՄՈՏԱՄԱՆ *N*-Ֆենիլ-պ-ակօքսիֆենիլ-*N'*,*N'*-դիակիլէթիլենդիամիններ: Իբրև կոնդենսող ագենտ օգտագործել ենք

նատրիումի ամիդը կամ նատրիումի հիդրօքսիդը՝ Ստացվող դիամինների ելքերը հրկու դեպքում էլ շատ քիչ են տարբերվում իրարից։ Այդ պատճառով էլ ատոմիկալես գերադասելի է նատրիումի ամիդի փոխարինումը նատրիումի հիդրօքսիդով։

Դիֆենիլամինի ռեակցիոնունակությունը մեծանում է ալկօքսի խմբի ալկիլային ռադիկալի մեծացման հետ զուգընթաց։ Ալկիլռադիկալների փոփոխությունից կախված N-ֆենիլ- N-ալկօքսիֆենիլ-N,N'- դիալկիլէթիլենդիամինների pH փոփոխությունն աննշան է։

Սինթեզված դիամիններից պատրաստել ենք մոնոհիդրոքլորիդներ և մոնոյոդմեթիլատներ։ Նրանց ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների տվյալներով ստացված միացությունները զուրկ չեն անտիհիստամինային ակտիվությունից և օժտված են տեղական թմրեցում առաջացնելու ընդունակությամբ։

Ակտիվությունն ընդունում է տարբեր արժեքներ և հասնում է առավելագույնին N-ֆենիլ -N-ալկիլդոպրոպօքսիֆենիլ -N',N'- դիմեթիլէթիլենդիամինի մոտ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. N. Halpern, Arch. Intern. Pharmacodyn., 68, 339 (1942).
2. R. Nillstatter, H. Kubli, Ber., 42, 4138 (1909).
3. P. Jacobson, F. Henrich, J. Klein, Ber., 26, 696 (1893).
4. D. F. Houston, J. Am. Chem. Soc., 71, 395 (1949).
5. M. Philip, A. Cahn, Ber., 17, 2435 (1884).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXXII. ДИГИДРАЗИДЫ α -АЛКИЛ- β -(2-МЕТИЛ-7-КАРБОКСИИНДОЛИЛ-3)-ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Н. М. ОГАНДЖАНЫН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

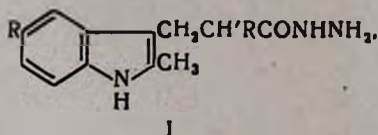
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 6 VI 1969

В качестве потенциальных ингибиторов моноаминоксидазы синтезированы дигидразиды α -алкил- β -(2-метил-7-карбоксииндолил-3)-пропионовых кислот.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

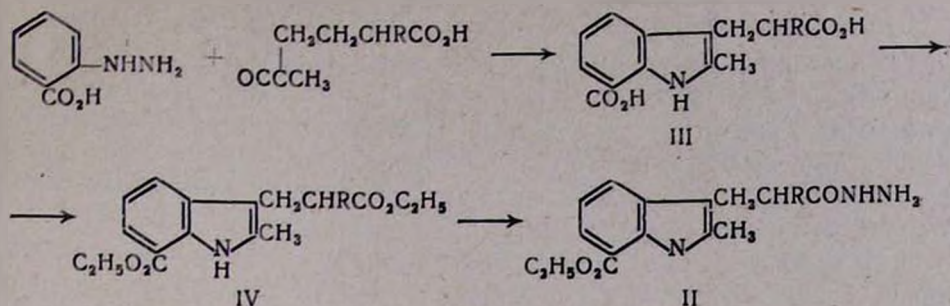
Гидразиды некоторых гетероциклических кислот, согласно имеющимся литературным данным, являются ингибиторами моноаминоксидазы. Так, гидразид γ -пиридинкарбоновой кислоты является эффективным ингибитором этого фермента [1]. Подобными свойствами обладают и гидразиды замещенных индолилпропионовых кислот [2] общей формулы I:



где $R=H$ и $CONHNH_2$, R' = алкил.

С целью исследования биологических свойств синтезированы описываемые в настоящем сообщении те же производные карбоновых кислот, в которых карбоксильная группа, находящаяся в бензольном кольце индольного ядра, перемещена из положения 5 в положение 7 (III).

Дикислоты III синтезированы конденсацией γ -ацетилмасляной кислоты и ее α -алкилпроизводных с *o*-карбоксифенилгидразином. Поскольку наличие электроноакцепторного заместителя в бензольном ядре стабилизирует соединения индольного ряда по отношению к кислотам, конденсация γ -ацетилмасляных кислот с *o*-карбоксифенилгидразином, как и в предыдущей работе [3], проводилась не в разбавленном спиртовом растворе серной кислоты, а в концентрированной соляной кислоте; в этих условиях дикислоты получались с выходами порядка 66—73%:



Дикарбоновые кислоты III этерифицировались в спиртовом растворе серной кислоты. Диэтиловые эфиры IV, получавшиеся с выходами 65—97% в виде густых, не перегоняющихся в вакууме масел, без очистки вводились в реакцию с гидратом гидразина. Дигидразиды II получались с выходами 69—93% нагреванием диэфиров IV с гидратом гидразина. Основания II охарактеризованы в виде дигидрохлоридов, которые получались действием эфирного раствора хлористого водорода на спиртовые растворы дигидразидов.

Результаты фармакологического исследования этих солей будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные кетокислоты получались описанным ранее путем [4].

α-Алкил-β-(2-метил-7-карбоксииндолил-3)пропионовые кислоты (III). Смесь 18,8 г (0,1 моля) гидрохлорида *o*-карбоксифенилгидразина, 0,1 моля *α*-алкил-γ-ацетилмасляной кислоты и 300—320 мл концентрированной соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 18—20 часов. После охлаждения осадок образовавшейся дикислоты отфильтровывался, промывался холодной водой и высушивался на воздухе. Дикислоты очищались кипячением растворов их натриевых солей с углем с последующим осаждением соляной кислотой. Выходы и свойства полученных дикислот приведены в таблице 1.

Таблица 1

III, R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
H	38,7	227	C ₁₃ H ₁₃ O ₄ N	63,15	63,42	5,29	5,58	5,66	5,39
CH ₃	66,0	233—234	C ₁₄ H ₁₅ O ₄ N	64,35	64,10	5,78	5,75	5,36	5,62
C ₂ H ₅	61,4	213—214	C ₁₅ H ₁₇ O ₄ N	65,44	65,11	6,22	6,52	5,09	4,79
C ₃ H ₇	67,1	240—241	C ₁₆ H ₁₉ O ₄ N	66,42	66,32	6,62	6,83	4,84	4,83
C ₄ H ₉	68,3	179—180	C ₁₇ H ₂₁ O ₄ N	67,30	67,51	6,97	7,08	4,62	4,60
CH ₃ C ₆ H ₅	73,0	223—224	C ₂₀ H ₁₉ O ₄ N	71,20	71,34	5,67	5,74	4,15	3,82

Диэтиловые эфиры α -алкил- β -(2-метил-7-карбоксииндолил-3)пропионовых кислот (IV). Смесь 0,05 моля кислоты III, 200 мл абсолютного спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 8—10 часов. Большая часть спирта отгонялась, к охлажденному остатку приливалась вода, выделившееся масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром. Эфирные экстракты присоединялись к основному продукту, промывались водой, разбавленным раствором соды, снова водой и сушились над сернокислым натрием. После отгонки эфира диэфиры IV получались в виде вязких масел.

Дигидразиды α -алкил- β -(2-метил-7-карбоксииндолил-3)пропионовых кислот (II). Смесь 0,05 моля диэфира IV и 14,7 г (0,25 моля) 85%-ного гидрата гидразина кипятилась с обратным холодильником в течение 18—20 часов. После охлаждения кристаллическое вещество отфильтровывалось, промывалось водой и высушивалось на воздухе. Дигидразиды очищались перекристаллизацией из разбавленного спирта (табл. 2).

Таблица 2

II, R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. дигидрохлорида, °C
				С		Н		N		
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
H	83,6	114—115	C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₃	56,71	57,28	6,22	6,57	25,43	25,30	*
CH ₃	93,8	243—244	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₃	58,11	58,36	6,61	6,91	24,20	24,09	*
C ₂ H ₅	84,7	193—194	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N ₃	59,38	58,91	6,97	6,86	23,08	22,68	219—220**
C ₃ H ₇	77,3	203—204	C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N ₃	60,54	60,44	7,30	7,29	22,06	21,72	228—229**
C ₄ H ₉	75,3	186—187	C ₁₇ H ₁₉ O ₂ N ₃	61,60	61,30	7,60	7,74	21,13	21,08	235—236**
CH ₃ C ₆ H ₅	69,5	200—201	C ₂₀ H ₁₉ O ₂ N ₃	65,73	65,70	6,34	6,48	19,16	18,70	222—223**

* Не плавится до 300°.

** Плавится с разложением.

ԻՆՏԵՆՍԻՎԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԱՇԽԱՏԱՆԻՔԸ

XXXI. α -ԱԼԿԻԼ- β -(2-ՄԵԹԻԼ-7-ԿԱՐԲՈՔՍԻՆԴՈԼԻԼ-3-ՊՐՈՊԻՈՆԱԹԻՈՆԱԿԻՏԻՆԻ ԴԵԶԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ

Ն. Մ. ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ Լ. Գ. Յ. ՔԱԿԵՎՈՍՅԱՆ

Ա. մ փ ն փ ու ի մ

Նկարագրվում է α -ալկիլ- β -(2-մեթիլ-7-կարբոքսինդոլիլ-3)պրոպիոնաթթուների դեհիդրազիդների սինթեզ: Այդ միացությունները սինթեզվել են նրանց կենսաբանական հատկությունները, հատկապես մոնոամինաօքսիդազայի նկատմամբ որպես նրա հնարավոր արգելակիչի ուսումնասիրություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. W. Tabor, H. Tabor, S. M. Rosental, J. Biol. Chem., 208, 645 (1954); C. A., 48, 9432 (1954).
2. Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Фармакология и токсикология, 1964, 213.
3. Н. М. Оганджян, Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 730 (1968).
4. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутерян, Изв. АН АрмССР, 1944, № 5—6, стр. 37; Г. Т. Татевосян, М. А. Никогосян, ДАН АрмССР, 3, 15 (1945); Г. Т. Татевосян, А. Г. Вардпян, ДАН АрмССР, 4, 97 (1946); Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ, 17, 975 (1947).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

ХV. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4,6-ДИХЛОР-2-МЕТИЛМЕРКАПТО-4,6-ДИХЛОР-И 2,4,6-ТРИОКСИ-5-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНОВ

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

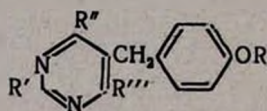
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 VIII 1969

Показано, что при комнатной температуре один атом хлора в 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинах замещается этиленимино группой. Нагревание 4,6-дихлор-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов с эквимолярным количеством этилата натрия приводит к 4-хлор-6-этоксипиримидинам, а с двумя эквивалентами — к 4,6-диэтоксипроизводным. 2,4,6-Триокси-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидины кипячением с хлорокисью фосфора в присутствии диметиланилина превращены в 2,4,6-трихлор-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидины.

Табл. 4, библи. ссылок 6.

Ранее были описаны синтез и некоторые превращения 4,6-дихлор- и 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов [1]. Продолжая исследования в этой области с целью выяснения влияния различных заместителей в положениях 2, 4, 6 на возможную физиологическую активность 5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов, мы синтезировали другие производные с общей формулой



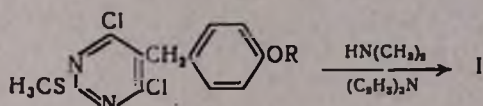
- | | | | | |
|-----|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---|
| I | $R = CH_3 \dots \text{изо-C}_4H_9$; | $R' = CH_2S$; | $R'' = Cl$; | $R''' = N \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$; |
| II | $R = CH_3, C_2H_5$; | $R' = H$; | $R'' = R''' = C_2H_5O$; | |
| III | $R = CH_3, C_2H_5$; | $R' = H$; | $R'' = Cl$; | $R''' = C_2H_5O$; |
| IV | $R = CH_3 \dots \text{изо-C}_4H_9$; | $R' = CH_2S$; | $R'' = R''' = C_2H_5O$; | |
| V | $R = CH_3 \dots \text{изо-C}_4H_9$; | $R' = CH_2S$; | $R'' = Cl$; | $R''' = C_2H_5O$; |
| VI | $R = CH_3 \dots \text{изо-C}_4H_9$; | $R' = R'' = R''' = Cl$. | | |

Известно, что этилениминные производные пиримидина, например этимидин-2-6-диэтиленимино-4-хлорпиримидин [2], представляют интерес как вещества, обладающие противоопухолевым действием.

Этилениминопроизводные пиримидина обычно получают при взаимодействии соответствующих хлорпиримидинов с этиленимином как в водном растворе в присутствии соды по методу Бестиян [3], так и в сухом бензоле, в присутствии триэтиламина. Для относительно малореакционноспособных атомов хлора иногда применяют также

N-этиленимином [4]. Температура реакционной смеси не должна превышать 30—45°, так как более высокие температуры приводят к полимеризации этиленимина или продукта реакции.

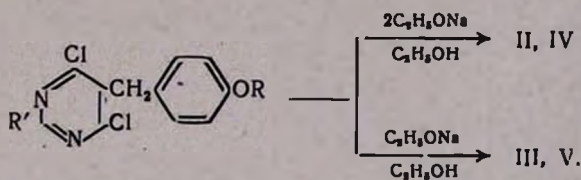
Для получения соединений I в качестве исходного вещества использованы ранее синтезированные 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пириимидины, при взаимодействии которых с этиленимином в сухом бензоле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре в течение 10—15 часов удалось заместить один атом хлора на этиленимино группу.



2-Метилмеркапто-4-хлор-6-этиленимино-5-(*n*-алкоксибензил)пириимидины представляют собой слегка желтоватые кристаллические вещества, перекристаллизовывающиеся из петролейного эфира.

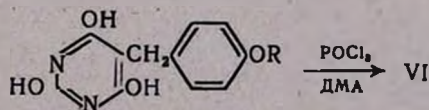
Определенный интерес представляют соединения II, III, IV, V, так как за последнее время часто встречаются работы, особенно в патентной литературе [5], относящиеся к синтезу и применению производных пириимидинов с алкокси заместителями в различных положениях как промежуточных продуктов при создании новых сульфамидных препаратов. Кроме того, наличие атома хлора в соединениях III, V позволяет перейти к различным полифункциональным производным пириимидина.

4,6-Диэтоксипириимидины II и IV получены нагреванием соответствующих дихлорпириимидинов с двумя эквивалентами этилата натрия в среде абсолютного этанола. Замещение атомов хлора на этоксильные группы протекает легко и практически завершается в течение 1,5—2 часов. Продукты реакции перегоняются в вакууме без разложения; соединение II при стоянии кристаллизуется.



Выяснилось, что взаимодействие дихлорпириимидинов с одним эквивалентом этилата натрия при комнатной температуре (30—35 часов) приводит к моноэтоксипроизводным III и V с 70—90% выходами. Такие же результаты получаются при непродолжительном (1 час) нагревании реакционной смеси. Этоксидхлорпириимидины III, V перегоняются в вакууме без разложения и при стоянии кристаллизуются.

Исходя из сообщения [6] о противоопухолевой и антибактериальной активности 2,4,6-трихлор-5-замещенных пириимидинов, мы нашли целесообразным превратить ранее полученные 2,4,6-триокси-5-(*n*-алкоксибензил)пириимидины в трихлорпроизводные



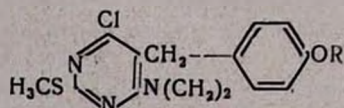
Замещение окси группы на хлор протекает легко при нагревании смеси триоксипиримидина, хлорокиси фосфора и диметиланилина.

Чистота и индивидуальность всех синтезированных соединений I—VI установлены данными элементарного анализа и хроматографированием в тонком слое окиси алюминия II активности.

Экспериментальная часть

2-Метилмерkapто-4-хлор-6-этиленимино-5-(п-алкоксибензил)пиримидины (I). Смесь 0,005 моля 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(п-алкоксибензил)пиримидина, 0,9 мл (0,015 моля) этиленимиона, 2,4 мл триэтиламина и 25 мл сухого бензола оставляют при комнатной температуре на 10—15 часов, отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель; масляобразный остаток после промывания абсолютным эфиром кристаллизуется. Кристаллы высушивают в вакуум-эксикаторе и перекристаллизовывают из петролейного эфира (табл. 1).

Таблица 1

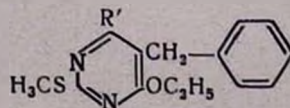


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f *
				Cl		N		S		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	91,0	150—151	C ₁₅ H ₁₆ ClN ₃ OS	11,28	11,01	12,80	13,07	9,68	9,96	0,45
C ₂ H ₅	92,0	155—156	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ OS	10,25	10,56	12,79	12,51	9,23	9,54	0,49
C ₃ H ₇	90,1	120—121	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ OS	10,49	10,13	11,74	12,01	9,41	9,16	0,46
изо-C ₃ H ₇	72,2	130—131	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ OS	10,46	10,13	11,70	12,01	8,80	9,16	0,44
C ₄ H ₉	71,0	110—111	C ₁₈ H ₂₂ ClN ₃ OS	9,99	9,74	11,46	11,54	8,93	8,80	0,50
изо-C ₄ H ₉	85,4	128—129	C ₁₈ H ₂₂ ClN ₃ OS	10,00	9,74	11,80	11,54	8,92	8,80	0,59

* Система диэтиловый эфир—петролейный эфир (6:1).

4,6-Диэтоксид-, 2-метилмеркапто-4,6-диэтоксид-5-(п-алкоксибензил)пиримидины (II, IV). К этилату натрия (из 0,02 г-ат натрия и 50 мл абсолютного спирта) прибавляют 0,01 моля соответствующего 4,6-дихлорпиримидина. Смесь нагревают в течение 2 часов. Отфильтровывают осадок, отгоняют спирт, экстрагируют эфиром и высушивают безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира вещество перегоняют в вакууме (табл. 2,3).

4-Хлор-6-этоксид-, 2-метилмеркапто-4-хлор-6-этоксид-5-(п-алкоксибензил)пиримидины (III, V). Смесь 0,01 моля 4,6-дихлорпиримидина и этилата натрия, приготовленного из 0,01 г-ат натрия и 50 мл абсолютного



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула
CH ₃	OC ₂ H ₅	80,1	230—232/2	—	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₃ S
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	82,3	225—227/1	—	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₃ S
C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	85,0	236—237/1	—	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ O ₃ S
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	89,1	227—228/2	—	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ O ₃ S
C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	73,4	236—237/1	—	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₃ S
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	74,2	235—236/1	—	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₃ S
CH ₃	Cl	77,1	225—226/1	64—65	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ S
C ₂ H ₅	Cl	86,1	226—227/1	65—66	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ S
C ₃ H ₇	Cl	85,0	233—235/1	72—73	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	Cl	74,6	200—202/1	62—63	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S
C ₄ H ₉	Cl	70,2	252—254/1	58—59	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ S
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	Cl	70,4	227—228/1	74—75	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ S

* Система диэтиловый эфир—петролейный эфир (1:4).

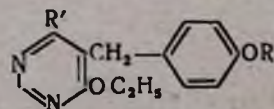
Таблица 2

OR

А н а л и з, ‰						R _i
N		S		Cl		
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
8,40	8,13	9,63	9,31	—	—	0,58
7,88	7,81	9,05	8,94	—	—	0,73
7,77	7,52	8,95	8,60	—	—	0,50
7,60	7,52	8,96	8,60	—	—	0,61
7,62	7,25	8,52	8,29	—	—	0,68
6,94	7,25	8,33	8,29	—	—	0,78
8,92	8,62	10,15	9,84	11,05	10,92	0,62
8,00	8,30	9,82	9,46	10,16	10,47	0,66
8,12	7,93	8,77	9,08	10,28	10,06	0,80
7,60	7,93	8,74	9,08	9,76	10,06	0,70
7,50	7,63	9,04	8,74	10,02	9,67	0,69
7,51	7,63	9,00	8,74	10,00	9,67	0,67

Производные пиримидина

Таблица 3



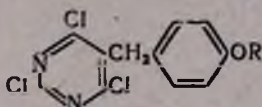
R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/ <i>мм</i>	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %								R _f *
						C		H		N		Cl		
						най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	
CH ₃	OC ₂ H ₅	93,0	195—196/1	45—46	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₃	66,34	66,64	6,67	6,99	10,06	9,72	—	—	0,40
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	80,3	196—197/1	50—51	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₃	67,96	67,62	7,60	7,33	9,57	9,26	—	—	0,48
CH ₃	Cl	92,1	192—193/1	42—43	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂ O ₃	—	—	—	—	9,67	10,05	12,40	12,73	0,36
C ₂ H ₅	Cl	79,4	176—178/1	46—47	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₃	—	—	—	—	9,88	9,56	12,37	12,11	0,52

* Система диэтиловый эфир—петroleumный эфир (1:4).

спирта, нагревают в течение 1,5 часа. Обработку производят аналогично предыдущему (табл. 2,3).

2,4,6-Трихлор-5-(п-алкоксибензил)пиримидины (VI). Смесь 73 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора, 7,3 мл диметиланилина, 0,02 моля 2,4,6-триокси-5-(п-алкоксибензил)пиримидина нагревают в течение 10—12 часов. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора в вакууме водоструйного насоса. Остаток вливают в стакан со льдом, оставляют 10 часов в холодильнике. Отфильтровывают кристаллы, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %				R _f [*]
				Cl		N		
				най­дено	вычис­лено	най­дено	вычис­лено	
CH ₃	86,6	79—80	C ₁₂ H ₉ Cl ₃ N ₂ O	35,28	35,03	9,57	9,22	0,56
C ₂ H ₅	92,3	103—104	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O	33,32	33,48	9,12	8,80	0,61
C ₃ H ₇	94,0	72—73	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O	31,99	32,07	8,56	8,44	0,68
нзо-C ₃ H ₇	80,9	64—65	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O	32,36	32,07	8,19	8,44	0,65
C ₄ H ₉	89,1	69—70	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O	30,50	30,77	8,08	8,10	0,67
нзо-C ₄ H ₉	89,2	70—71	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O	31,07	30,77	8,33	8,10	0,68

* Система диэтиловый эфир—петролейный эфир (1:3).

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XV. 4,6-ԴԻՔԼՈՐ-, 2-ՄԵԹԻԼՄԵՐԿԱՊՏՈՆ-4,6-ԴԻՔԼՈՐ- և 2,4,6-ՏՐԻՕՔՍԻ-5-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Մ. Շ. ԿԱԼԻՐԻԿՅԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Շ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հաղորդումը նվիրված է 2,4,6-տեղակալված 5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների սինթեզին: Սպասվում էր, որ այն հնարավորություն կտա ստուգելու 2,4,6 դիրքերում տարբեր խմբերի ազդեցությունը վերոհիշյալ պիրիմիդինների ֆիզիոլոգիական ակտիվության վրա: Այդ նպատակով ուսումնասիրել ենք տրիէթիլամինի ներկայությամբ էթիլենիմինի հետ նախկինում սինթեզված 2-մեթիլմերկապտոն-4,6-դիրքոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների փոխազդեցությունը: Ցույց ենք տվել, որ սենյակային ջերմաստիճանում 10-15 ժամվա ընթացքում քլորի ատոմներից միայն մեկն է տեղակալվում էթիլենիմին

խմբով: 2 համարժեք նատրիումի էթիլատի հետ 4,6-դիբրոմ-, 2-մեթիլմերկապտո-4,6-դիբրոմ-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների 1,5-2 ժամ տաքացումը հանգեցնում է 4,6-դիէթոքսի-, իսկ մեկ համարժեք նատրիումի էթիլատի հետ՝ համապատասխան 4-բրոմ-6-էթոքսի-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ) պիրիմիդինների սինթեզին: Վերջին ռեակցիան տեղի է ունենում նաև առանց տաքացման, սենյակային ջերմաստիճանում, 30-35 ժամվա ընթացքում:

Հիմնվելով 2,4,6-տրիբրոմ-5-տեղակալված պիրիմիդինների հակառուց-բային և հակաբակտերիալ ակտիվության մասին Գերշոնի և Պարմեգլանի հաղորդման վրա, 2,4,6-տրիոքսի-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդինների վրա դիմեթիլանիլինի ներկայությամբ ֆոսֆորի օքսիբրոմիդով ազդելով սինթեզել ենք 2,4,6-տրիբրոմ-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Արոյան, Մ. Ա. Կալդրիկյան, Ք. Գ. Մелик-Оганджянյан, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967); Ա. Ա. Արոյան, Մ. Ա. Կալդրիկյան, Լ. Ա. Գրիգորյան, Арм. хим. ж., 22, 341, 401 (1969).
2. J. A. Hendry, R. F. Homer, J. Chem. Soc., 1952, 328; Справочник «Лекарственные средства, применяемые в онкологической практике, Изд. «Медицина», Москва, 1966, стр. 68.
3. L. Bestian, Lieb. Ann., 566, 210 (1950).
4. H. Gilman, N. N. Crounse, S. P. Massie, Jr., R. A. Benkser, S. M. Spatz, J. Am. Chem. Soc., 67, 2106 (1945).
5. Япон. пат. 220 ('65), 1963 [С. А., 62, 11826h, (1965)]; 12,903 ('67), 1964 [С. А., 68, 12988 (1968)]; Англ. пат. 975,812, 1964 [С. А., 62, 9151b (1965)].
6. H. Gershon, R. Parmegiani, R. D'Ascoli, J. Med. Chem., 10, 113 (1967).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.126.2+541.24+678.763,2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО
 ИНИЦИАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И
 МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Р. В. БАГДАСАРЯН, А. ДЖ. БАРСЕГЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов

Поступило 25 VIII 1969

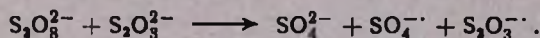
На примере полимеризации хлоропрена показано, что в эмульсионных системах водорастворимый инициатор (персульфат калия) является также регулятором молекулярного веса (M) и молекулярновесового распределения (МВР) полимера по ходу полимеризации. Установлено, что закономерности регулирования M и МВР на стационарном (до исчезновения мономерной фазы) и конечном этапах не идентичны.

Полученные данные согласуются с предположением о том, что кинетические закономерности основных этапов эмульсионной полимеризации значительно отличаются друг от друга. До исчезновения мономерной фазы (70% конверсии) основной зоной полимеризации является слой эмульгатора; после ее исчезновения полимеризационные процессы протекают преимущественно в объеме латексных частиц.

Рис. 4, библи. ссылок 4.

Полимеризация под влиянием химических инициаторов инициируется веществами, способными при нагревании разлагаться с образованием свободных радикалов: неорганическими и органическими перекисями, гидроперекисями, диазосоединениями и др.

Широко используемым инициатором перекисного типа является персульфат-ион с восстановителем (часто используется тиосульфат-ион), реагирующий по схеме [1]:



В дальнейшем возможна реакция:



Персульфат калия применяется в качестве инициатора почти во всех процессах производства синтетического каучука. Изучение закономерностей влияния концентрации этого водорастворимого инициатора на M и МВР эмульсионного полимера представляет большой теоретический и прикладной интерес. Данные этих исследований дадут возможность более четко установить характерные топохимические и кинетические особенности отдельных этапов эмульсионной полимеризации и точно регулировать технологический процесс синтеза полимеров.

В литературе данные по влиянию концентрации инициаторов на M и МВР диеновых полимеров, особенно полихлоропрена, почти отсутствуют. Согласно предложенной одним из нас физической модели эмульсионной полимеризации [2], водорастворимые инициаторы мигрируют в слой эмульгатора (в зону реакции) независимо от мономера и выше определенной предельной концентрации слой эмульгатора насыщается инициатором. Следовательно, выше этой предельной концентрации инициатора скорость полимеризации не должна зависеть от концентрации инициатора, а степень полимеризации должна частично зависеть от концентрации инициатора, поскольку после насыщения слоя эмульгатора инициатором с ростом концентрации последнего частота обрыва цепи увеличивается.

С целью проверки вышеизложенных выводов нами проведен ряд опытов по эмульсионной полимеризации хлоропрена с применением от 0,4 до 3% персульфата калия.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полимеризация хлоропрена проводилась в трехлитровой колбе при температуре 50°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия в пределах от 0,4 до 3% по мономеру. В качестве основного регулятора применялся *трет*-додецилмеркаптан, 0,9% по мономеру. Инициатор и регулятор вводились в полимеризационную систему в начале процесса. Эмульгатором служил алкилсульфонат натрия (Е-30) среднего состава $C_{16}H_{33}SO_3Na$ в комбинации с канифольным мылом. Пробы из разных глубин полимеризации стабилизировались 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (II-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Средний вискозиметрический молекулярный вес ($\bar{M}_v$) определялся вискозиметром типа Освальда со средним градиентом скорости для бензола 1220 сек⁻¹. Молекулярные веса проб рассчитывались по формуле [3] для бензольных растворов полихлоропрена при 20°:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,7}.$$

Кривые МВР снимались методом нефелометрического титрования разбавленных бензольных растворов образцов полимера метанолом [4].

Исходные вещества: Двойной ректификат хлоропрена повторно ректифицировался на колонке с числом теоретических тарелок 12 и имел следующие показатели: $d_{20}^{20} = 0,9583$; $n_D^{20} = 1,4580$; $t_k = 59,4^\circ$. Чистота хлоропрена проверялась хроматографически. Применялся персульфат калия марки «хч», содержащий после перекристаллизации 99,8% основного вещества. Дисперсионная фаза—вода-дистиллят. Данные измерений приведены на рисунках.

Из рисунка 1 видно, что в пределах от 0,4 до 1,5% содержания персульфата калия в системе с ростом его концентрации происходит уменьшение M полихлоропрена по всему ходу процесса (вплоть до 95% конверсии). При этом эффект уменьшения M более ярко проявляется при глубоких стадиях полимеризации, после исчезновения мономерной фазы. Например, при 0,4% содержании персульфата калия M полимера от

540000 при 60% конверсии растет до 725000 при 95% конверсии, тогда как при 1,4% содержании персульфата калия M от 380000 растет до 450000, а при 3% — от 340000 до 390000, при тех же конверсиях.

Таким образом, концентрационный градиент M зависит от степени конверсии. Величина градиента отрицательна и примерно в 2 раза больше при высоких степенях конверсии по сравнению с конверсиями ниже 60%.

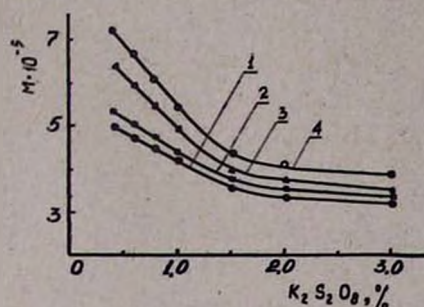


Рис. 1. Зависимость среднего молекулярного веса полихлоропрена от начальной концентрации персульфата калия и степени конверсии: 1 — 20%; 2 — 60%; 3 — 85%; 4 — 95% конверсии.

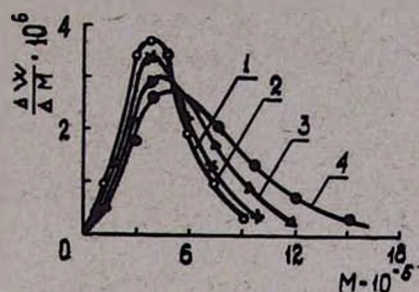


Рис. 2. Зависимость молекулярно-взвешового распределения от начальной концентрации персульфата калия при 75% конверсии: 1 — 3,0%; 2 — 2,0%; 3 — 1,0%; 4 — 0,6% по весу мономера.

Из рисунка 1 видно также, что на стационарном этапе полимеризации, т. е. до момента исчезновения мономерной фазы (в данном случае до 60% конверсии) средний молекулярный вес полимера практически мало зависит от степени конверсии в широком интервале концентрации персульфата калия. Кроме того, выше определенной концентрации персульфата калия (в данном случае выше 1,4—1,5% по мономеру) M также мало зависит от концентрации инициатора, т. к. она в слое эмульгатора остается постоянной, но частота обрыва увеличивается.

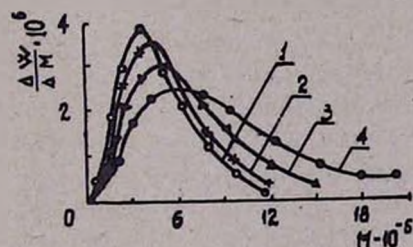


Рис. 3. Зависимость молекулярно-взвешового распределения от начальной концентрации персульфата калия при 95% конверсии: 1 — 3,0%; 2 — 2,0%; 3 — 1,0%; 4 — 0,6% по весу мономера.

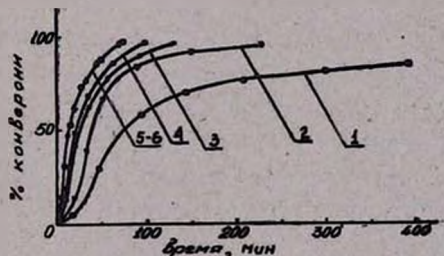


Рис. 4. Зависимость % конверсии от времени полимеризации и начальной концентрации персульфата калия: 1 — 0%; 2 — 0,1%; 3 — 0,6%; 4 — 1,0%; 5 — 1,5%; 6 — 2,0% по весу мономера.

Рисунки 2 и 3 показывают, что с ростом концентрации инициатора уменьшается не только M , но и полидисперсность полимеров, выделен-

ных при одинаковых конверсиях (75 и 95%). Тщательные измерения показали, что образцы полихлоропрена, синтезированные при концентрациях персульфата калия от 1,4 до 3% и выделенные при конверсиях 60% и ниже, по МВР практически не отличаются друг от друга. Образцы же, выделенные при более глубоких конверсиях, но при тех же концентрациях персульфата калия, по МВР значительно отличаются (рис. 2 и 3). При этом, чем выше степень конверсии, тем значительнее влияние концентрации персульфата калия на полидисперсность полимера во всем диапазоне концентрации инициатора (рис. 3).

С увеличением количества инициатора до 1,5% по мономеру увеличивается скорость полимеризации, а выше 1,5% скорость полимеризации хлоропрена остается постоянной (рис. 4). Полученные данные хорошо согласуются с физической моделью полимеризации [2], согласно которой, выше определенной концентрации инициатора слой эмульгатора насыщается им и дальнейшее увеличение концентрации его не приводит к увеличению числа растущих цепей и частоты чередования обрыва и регенерации их в слоях эмульгатора. Слой эмульгатора каждой полимерно-мономерной частицы является элементарной ячейкой, в которой протекают полимеризационные процессы. В элементарной ячейке может находиться не более одной растущей цепи, если объем ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи.

ՋՐԱՎՈՒԾ ՀԱՐՈՒՑԻՉԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ- ԿՇՈՒՅԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼԵՔՆԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Երրորդային դոզեցիմերկապտանային (մոնոմերի նկատմամբ 0,9%) կարգավորիչի ներկայությամբ նատրիումի ալկիլսուլֆոնատի էմուլգատորի (շրային ֆազի նկատմամբ 4%) օգտագործմամբ և 50°-ում կատարվող ըլորապրենի պոլիմերացման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ էմուլսիոն սիստեմներում ջրալուծ հարուցիչը (կալիումի պերսուլֆատ) պոլիմերացման ընթացքում նաև պոլիմերի մոլեկուլային կշռի ու մոլեկուլակշռային բաշխման կարգավորիչ է:

Ցույց է տրված, որ մոլեկուլային կշռի և մոլեկուլակշռային բաշխման կարգավորման օրինաչափությունը ստացիոնար (մինչև մոնոմերային ֆազի անհայտանալը) և վերջնական էտապներում նույնական չեն:

Ստացիոնար ֆազի համար գոյություն ունի կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի սահման (տվյալ դեպքում ըլորապրենի նկատմամբ 1,4%), որից բարձր լինելու դեպքում այն փաստորեն քիչ է ազդում պոլիմերի մոլեկուլային կշռի մեծության և մոլեկուլակշռային բաշխման վրա:

Վերջնական էտապում կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի մեծացումը 0,4-ից 3% միջակայքում հանգեցնում է պոլիմերի մոլեկուլային կշռի և պոլիդիսպերսության զգալի նվազման: Ստացված տվյալները ենթադրել են տալիս, որ մոնոմերային ֆազի անհայտանալուց հետո պոլիմերացման պրոցեսներն ընթանում են առավելապես պոլիմեր-մոնոմեր մասնիկների ծավալում, ընթացումը նույնական չեն էմուլգատորի շերտի օրինաչափությունների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Х. С. Багдасарян, „Теория радикальной полимеризации“, Изд-во „Наука“, Москва, 1966.
2. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1965).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.9+547.759.4

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОИНДОЛИНА

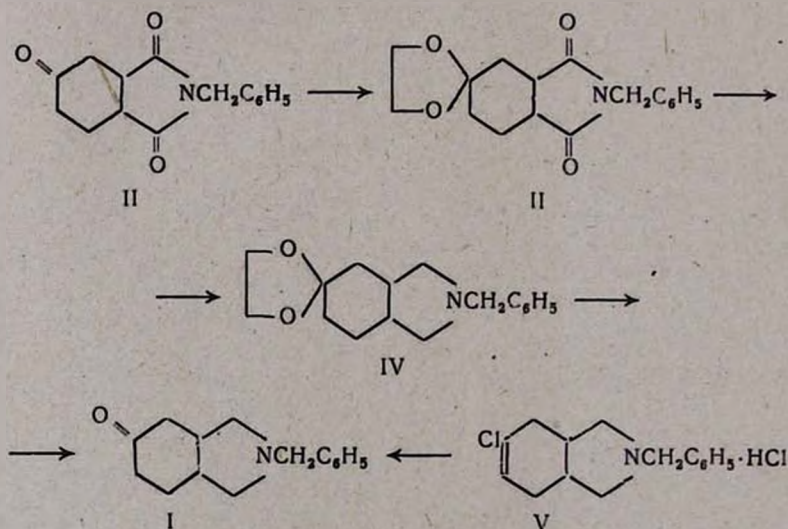
V. 2-БЕНЗИЛ-5-КЕТО-ЦИС-ГЕКСАГИДРОИЗОИНДОЛИН

Л. Г. РАШИДЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 19 XI 1969

Аминокетон пергидроизоиндольного строения—2-бензил-5-кето-*цис*-гексагидроизоиндолин [1], который необходимо было иметь для некоторых целей, получен нами двумя путями. В первом из них исходным веществом служил описанный ранее [1] бензилимид циклогексанон-*цис*-3,4-дикарбоновой кислоты (II). Карбонильная группа кетоимида II была защищена кеталированием, имидокеталь III восстановлен алюмогидридом лития и продукт восстановления IV гидролизован соляной кислотой. Выходы во всех стадиях были высокие.



Второй путь синтеза заключался в непосредственном сернокислотном гидролизе описанного ранее [1] гидрохлорида 2-бензил-5-хлор-*цис*-3a,4,7,7a-тетрагидроизоиндолина (V). В этом случае выход аминокетона I был ниже; наряду с ним образовалось некоторое количество неидентифициро-

ванного маслообразного продукта, возможно, являющегося продуктом конденсации аминокетона.

Экспериментальная часть

Этиленкеталь N-бензилимида циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (III). Смесь 64,2 г (0,25 моля) имида II, 490 мл сухого бензола, 43 мл этиленгликоля и 0,35 г *n*-толуолсульфокислоты в течение 48 часов кипятилась в колбе, соединенной с обратным холодильником через вододетектор Дина-Старка. После охлаждения раствор слит в 850 мл воды, содержащей 1,6 г едкого кали. Бензольный слой отделен от водного, последний трижды экстрагирован эфиром. Эфиробензольный раствор промыт водой и высушен над сернистым натрием. После отгонки бензола остаток при растирании с петролевым эфиром закристаллизовался. Получено 66,9 г (88,9%) перекристаллизованных из разбавленного спирта (кипение с углем) светло-желтых кристаллов с т. пл. 90—92°; R_f 0,75 (хлороформ-этанол, 11:1). Найдено %: С 68,33; Н 6,50; N 4,70. $C_{17}H_{19}O_4N$. Вычислено %: С 67,77; Н 6,31; N 4,65.

Этиленкеталь 2-бензил-5-кето-цис-гексагидроизоиндолина. (IV). К перемешиваемому раствору 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 230 мл эфира прибавлено 30,1 г (0,1 моля) хорошо измельченного кетальимида III с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. Смесь кипятилась с обратным холодильником 18 часов, затем была охлаждена и при перемешивании разложена водой. Эфирный раствор слит с осадка и последний хорошо промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. После отгонки эфира закристаллизовавшийся осадок растворен в хлороформе и раствор пропущен через колонку окиси алюминия. После отгонки растворителя получено 22,6 г (82,9%) светло-желтых, темнеющих на воздухе кристаллов с т. пл. 103—106°; R_f 0,66 (хлороформ-этанол, 11:1). Найдено %: С 75,30; Н 8,33; N 5,72. $C_{17}H_{23}O_2N$. Вычислено %: С 74,72; Н 8,42; N 5,12.

Гидрохлорид осажден из эфирного раствора и перекристаллизован из смеси этанола с эфиром; т. пл. 68—69°. Найдено %: Cl 11,27. $C_{17}H_{23}O_2N \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 11,47.

2-Бензил-5-кето-цис-гексагидроизоиндолин (I). а) Смесь 12,8 г (0,04 моля) гидрохлорида кетала IV, 60 мл метанола и 15 мл 3 *n* соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 1 часа. Часть спирта отогнана, охлажденный раствор отфильтрован, фильтрат разбавлен 80 мл воды и подщелочен содой. Выделившийся продукт экстрагирован эфиром и эфирный раствор высушен над сернистым натрием. Вещество, оставшееся после отгонки растворителя, перекристаллизовано из эфира. Получено 9 г (95%) светло-кремовых кристаллов, плавящихся при 142° с предварительным размягчением при 123—124°. Найдено С 78,19; Н 8,00; N 6,36. $C_{15}H_{19}ON$. Вычислено %: С 78,60; Н 8,29; N 6,11.

Гидрохлорид осажден из эфирного раствора; т.пл. 137—139°. Найдено %: Cl 12,84. $C_{15}H_{19}ON \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 13,37.

Подметилат осажден из эфирного раствора; т. пл. 206—207°. Бумажная хроматография, R_f 0,70 (*n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5, проявитель—реактив Драгендорфа). Найдено %: J 33,77; $C_{15}H_{19}ON \cdot ON_3$. Вычислено %: J 34,24.

Пикрат осажден из спиртового раствора; т. пл. 144—145°. Найдено %: N 11,90. $C_{15}H_{19}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: N 12,22.

Фенилгидразон получен в спиртовой среде; т. пл. 161—163°. Найдено %: C 79,23; H 7,50; N 13,70. $C_{12}H_{25}N_3$. Вычислено %: C 78,99; H 7,83; N 13,76.

б) К 20 г гидрохлорида V прилита серная кислота уд. веса 1,78 в количестве, достаточном для растворения. Слабо подогреваемая смесь ($\sim 30^\circ$) перемешивалась 24 часа, затем была разбавлена водой и подщелочена содой. Выделившиеся маслянистые желтоватые кристаллы экстрагированы эфиром и раствор высушен над сернистым натрием. После удаления части эфира остаток раствора прокипячен с углем, отфильтрован и пропущен через колонку окиси алюминия. После удаления эфира получено 11,5 г (71,3% светло-кремовых кристаллов, идентичность которых с описанным выше 2-бензил-5-кето-цис-гексагидро-изоиндолином установлена определением температур плавления свободного основания, гидрохлорида и пикрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, К. С. Карагезян, А. Р. Мкртчян, Р. О. Седракян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 793 (1968).

ԸՆԳԻԱՆՈՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

3. Լ. Ինճյան, Ա. Վ. Մուշկյան — Մի քանի երրորդային աշխերի կարբոնիզացիայի հրաբուխային կապի ուսումնասիրություն ԻՍՍՄԵՐՈՒՄ	399
Ա. Ա. Մարգարյան — Հազվագյուտ հողային էլեմենտների ֆտորիդներով ակտիվացված ֆտորերիլատային ապակիների ուղիղացիոն կառուցությունը	404

ԱՅՈՐԳԱՆԱԿԱՆ Լ ՆԱԽԻՏԻԿ ԲԻՄԻԱ

4. Մ. Թառայան, Է. Ն. Հովսեփյան, Լ. Ն. Պողոսյան — Գալիկոմի էքստրակցիոն-
-ֆոտոմատրիկ որոշում ապրիլի նախնի ՆՕ-ի միջոցով . . . 410

Ա. Տ. Պիլլայենկո, Մ. Ա. Մալախով — Ռենիկոմի զատումը մոլիբդենից և վոլ-
-ֆրամից՝ ագետոնով էքստրակցելով . . . 414

Օրգանական բիմիա

Գ. Մ. Մկրյան, Ս. Մ. Իսապարյան, Է. Ա. Վոլոնինա, Է. Ն. Ղափանյան — Հետադո-
տու թյուզեներ աղետի ինչային շարքի միացու թյուզեների բնագավառում: Մ. Ալ-
կիբլորմիթիլեթերնրի միացում մեկ տեղակալած աղետիլինային ածխա-
ջրածիններին: Ալկիլ-2-իլալիլեթերների սինթեզ 419

Շ. Հ. Բաղդանյան, Լ. Վ. Օզունովա, Ս. Հ. Վարդանյան — Իզոպրոպենիլգիացետիլե-
նային խմբավորում պարունակող միացու թյուզեների նեա ածինների փոխ-
ազդման մասին 425

Ո. Հ. Սարգսյան, Շ. Հ. Ղազարյան, Վ. Ս. Հարությունյան, Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Տ.
Իսկոյան — 3-Միթիլ- 5-տեղակալած- 5,8-դիկարբեթթթերպենաան-2-ների
սինթեզ և նրանց փոխադրմանը 431

Մ. Գ. Զալինյան, Շ. Հ. Ղազարյան, Վ. Ս. Հարությունյան, Մ. Տ. Դանդյան — ք-Տե-
ղակալած 7-աղետիլ-7-իլալերպատունների սինթեզ 437

Ա. Լ. Մճջոյան	Հ. Ա. Սամասարյան — Գ. Կ. Գիրեգինկարբոնաթթուների մի քանի N',N'-բենզիլակիլամինաէթիլամիններ	443
Լ. Հ. Սարգսյան, Մ. Գ. Զավիլին, Մ. Ա. Սակոյովսկի, Կ. Լ. Խոլոդյան, Ս. Գ. Հայրապետյան, Վ. Խ. Լևարյան — Ֆոսֆոր պարունակող պոլիմերներ: III. Ֆոսֆոր պարունակող նոր մոնոմերների օրինակ և նրանց հիման վրա պոլիֆոսֆոնատների ստացում	445	
Հ. Լ. Մճջոյան, Ա. Ս. Կապարյան, Ս. Ն. Հասարայան, Ե. Գ. Զամպուրայան — Հետազոտություններ ամինների ածանցյալների բնագավառում: XVII. N-ֆենիլ-N-պալկոբսիֆենիլ-N',N'-գիակիլէթիլենդիամիններ	450	
Ն. Մ. Օհանջանյան, Գ. Տ. Թադիսյան — Ինզոլի ածանցյալներ: XXXI. α-Ալիլ-β-(2-մեթիլ-7-կարբոքսիինդոլի-3)պրոպիոնաթթուների գինիլբազիդներ	458	
Մ. Հ. Կալդիրիսյան, Լ. Մ. Դրիգոլյան Հ. Ա. Հաբոյան — Գիրեգինի ածանցյալներ: XIV. 4,6-Դիէլոլ-2-մեթիլմերկապտո-4,6-դիէլոլ-2,4,6-տրիօքսի-5-(պալկոբսիինդիլ)սիրիմիդինների մի քանի ռեակցիաներ	462	

Քիմիական խեղճություն

Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ա. Զ. Բարսեղյան, Լ. Գ. Մխերցյան — Զբաղված հարուցիչի կոնցերտացիայի ազդեցությունը պոլիթիրապրենի մոլեկուլային կշռի և մոլեկուլայնության բաշխման վրա 469

Կարճ հաղորդումներ

Լ. Գ. Ռաշիդյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Իզոթինգոլիտի ածանցյալներ, V. 2-Քենդիլ-Տ-կենտրոն-հենքաշիզոթոգոդոլիտն

Общая и физическая химия

Ф. С. Киоян, А. В. Мушегян — Изучение водородных связей в некоторых третичных аллилэтилкарбинолах методом ИКС	399
А. А. Маргарян — Радиационная устойчивость фторбериллатных стекол, активированных фторидами редкоземельных элементов	404

Неорганическая и аналитическая химия

В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян — Экстракционно-фотометрическое определение галлия акридиновым оранжевым NO ⁺	410
А. Т. Пилипенко, М. А. Мубаяджян — Отделение рения от молибдена и вольфрама экстракцией ацетоном	414

Органическая химия

Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Волнина, Э. Е. Каплян — Исследования в области соединений ацетиленового ряда. V. Присоединение алкилхлорметилловых эфиров к однозамещенным ацетиленовым углеводородам. Синтез алкин-2-алкилловых эфиров	419
Ш. О. Баданян, Л. В. Оганова, С. А. Вартамян — О взаимодействии аминов с соединениями, содержащими изопропенилацетиленовую группировку	425
О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян — Синтез 3-метил-5-замещенных-5,6-дикарбэтоксипентанов-2 и их превращения	431
М. Г. Залиян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян — Синтез α -замещенных γ -ацетил- γ -валеролактонов	437
А. Л. Мнджоян , А. А. Сонасарян — Некоторые N,N-бензилалкиламиноэтил-амиды пиридин- β - и γ -карбоновых кислот	442
Л. А. Саркисян, М. П. Завлин, М. А. Соколовский, К. Л. Худоян, С. Г. Айрапетян, В. Х. Азарян — Фосфорсодержащие полимеры. III. Синтез новых фосфорсодержащих мономеров и получение полифосфонатов на их основе	445
О. Л. Мнджоян, А. С. Казарян, С. Н. Асратян, Е. Г. Джамполадян — Исследования в области производных аминов. XVII. Некоторые N-фенил-N-п-алкоксифенил-N',N'-диалкилэтилендиамины	450
Н. М. Оганджян, Г. Т. Татевосян — Производные индола. XXXII. Дигидразиды α -алкил- β -(2-метил-7-карбоксииндолил-3)пропионовых кислот	458
М. А. Калдриян, Л. А. Григорян, А. А. Ароян — Производные пиримидина. XV. Некоторые реакции 4,6-дихлор-, 2-метилмеркапто-4,6-дихлор- и 2,4,6-триокси-5-(п алкоксибензил)пиримидинов	462

Химическая технология

Р. В. Багдасарян, А. Дж. Барсегян, Л. Г. Мелконян — Влияние концентрации водорастворимого инициатора на молекулярный вес и молекулярновесовое распределение полихлоропрена	469
--	-----

Краткие сообщения

Л. Г. Рашидян, Г. Т. Татевосян — Производные изондолина. V. 2-Бензил-5-кето-цис-гексагидризониндолин	474
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>F. S. Kinoyan, A. V. Musheghlian</i> — Studies on Hydrogen Bonds In some Tertiary Allylethynylcarbinols by IRS Method	399
<i>A. A. Margarian</i> — Radiation Stability of Fluoro-Berillium Glasses Activated by Rare Earths Fluorides	404

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>V. M. Tarayan, E. N. Hovseplan, A. N. Poghoslan</i> — Extractive-Photometric Determination of Gallium with "Acridine Orange"	410
<i>A. T. Pillipenko, M. A. Mubayajian</i> — Separation of Rhenium from Molybdenum and Tungsten by Aceton Extraction	414

Organic Chemistry

<i>G. M. Mkrian, S. M. Gasparian, E. A. Volnina, E. Ye. Kaplanian</i> — Studies on Acetylenic Compounds. V. Addition of Alkylchloromethyl Ethers to Monosubstituted Acetylenic Hydrocarbons. Synthesis of Alkyn-2-yl Alkyl Ethers	419
<i>Sh. H. Badanian, L. V. Oganova, S. H. Vartanian</i> — Interaction of Amines with Isopropenyldiacetylenic Group Containing Compounds	425
<i>H. A. Sarkissian, Sh. A. Ghazarian, V. S. Harutyunian, M. G. Zallinian, M. T. Danghian</i> — Synthesis of 3-Methyl-5-substituted-5,5-dicarbethoxypentanones-2 and their Transformations	431
<i>M. G. Zallinian, Sh. A. Ghazarian, V. S. Harutyunian, M. T. Danghian</i> — Synthesis of α -Substituted γ -Acetyl- γ -valerolactones	437
<i>A. L. Mnjoyan, H. A. Sanassarian</i> — N,N-Benzylalkylaminoethylamides of Pyridine- β - and γ -carboxylic Acids	442
<i>L. A. Sarkissian, M. P. Zavlin, M. A. Sokolowski, K. L. Khudoyan, S. G. Harapetian, V. Kh. Azarian</i> — Phosphorus Containing Polymers. New Phosphorus Containing Monomers and their Polymers	445
<i>H. L. Mnjoyan, A. S. Ghazarian, S. N. Hasratian, E. G. Jampoladian</i> — Studies on Amines. XVII. Some N-Phenyl-N-p-alkoxyphenyl-N',N'-dialkylethylenediamines	450
<i>N. M. Ohanjanian, G. T. Tatevosian</i> — Indole Derivatives. XXXII. Dihydrazides of α -Alkyl- β -(2-methyl-7-carboxyindolyl-3)propionic Acids	458
<i>M. A. Kaldrikian, L. A. Grigorian, H. A. Haroyan</i> — Pyrimidine Derivatives. XV. Reactions of 4,6-Dichloro-, 2-Methylmercapto-4,6-dichloro-, and 2,4,6-Trloxy-5-(p-alkoxybenzyl)pyrimidinez	462

Chemical Technology

<i>R. V. Baghdassarian, A. J. Barseghian, L. G. Melkonian</i> — Effect of Water-Soluble Initiator Concentration on Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polychloroprene	469
--	-----

Short Communications

<i>L. G. Rashidian, G. T. Tatevosian</i> — Isoindoline Derivatives. V. 2-Benzyl-5-oxo-cis-hexahydroisoindoline	474
--	-----