

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Ղ Գ Բ Ա Կ Ա Յ Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ո

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուջյան, Հ. Գ. Բարսեղյան, Գ. Տ. Քաղևսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Է. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ռամեսիսյան (պատ. թարգմանիչ), Տ. Վ. Գրմաշյան

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. Кржоян, 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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барикаутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127+547.26

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ
 ПЕРСУЛЬФАТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

II. О МЕХАНИЗМЕ АКТА ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ
 ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С ЭТАНОЛОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 45°C

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 VI 1969

Методом ингибирования установлено, что скорость инициирования реакции персульфата калия (P) с этанолом при температурах $< 45^\circ$ не зависит от концентрации спирта. Скорость описывается уравнением

$$W_{\text{ин.}} = 2k_{\text{расп.}} [P],$$

где $k_{\text{расп.}}$ — константа скорости термического распада персульфата калия. Изучена температурная зависимость константы скорости инициирования в интервале $30-45^\circ$, которая удовлетворяет уравнению Аррениуса

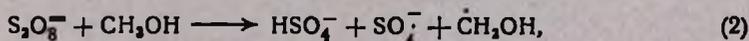
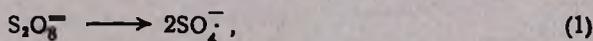
$$k_{\text{ин.}} = (6,08 \pm 0,51) \cdot 10^{10} \exp [(-29000 \pm 1000)/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

В отсутствие ингибитора реакция персульфата калия с этанолом радикально-цепная. Длина кинетической цепи $\bar{\nu} = 1050 \pm 12$ при $t = 35^\circ$.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 7.

При окислении спиртов персульфатом расход последнего заметно ускоряется по сравнению со спонтанным распадом персульфата.

Бартлет и Котман [1], исследуя окисление метанола персульфатом при $79,8^\circ$, предполагают, что реакция иницируется двумя параллельными реакциями:



где уравнение (1) изображает термический распад персульфата. Термический распад персульфата в водных растворах детально изучен Кольтофом и Миллером [2]. Им показано, что скорость расхода персульфата (P) выражается уравнением

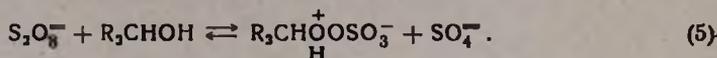
$$-\frac{d[P]}{dt} = k_1 [P] + k_2 [H^+] [P], \quad (3)$$

в котором $k_1 [P]$ — скорость гомолитического распада (в нейтральной и щелочной средах), а $k_2 [H^+] [P]$ — скорость гетеролитического распада, катализируемого ионом водорода (в сильнокислой среде).

Левит и Малиновский [3], изучая окисление изопропанола, в качестве первичного предполагают акт



в другой же работе [4] первичным принимается акт



Эдвардс с сотрудниками [5] для этой же реакции при температурах выше 45° предлагают в качестве первичного акта



В ряде работ указывается на первичное образование при температурах >45° нон-радикалов $SO_4^{\cdot -}$. Из изложенного следует, что в литературе нет единого мнения о механизме инициирования реакции окисления спиртов персульфатом.

Ранее нами было сообщено [6], что реакция персульфата калия с этанолом радикально-цепная. В настоящей работе приводятся данные о кинетике и механизме инициирования упомянутой реакции.

Экспериментальная часть

Методика работы и очистка реагентов описаны в работе [6]. За скоростью реакции следили йодометрически. Скорость инициирования определялась методом ингибирования по формуле при $f = 1$

$$W_{\text{ин.}} = - \frac{\Delta [Inh]}{\Delta t} = \frac{[Inh]_0}{\tau} \quad (7)$$

где $[Inh]_0$ — начальная концентрация ингибитора, τ — индукционный период.

В качестве эффективного ингибитора был использован свободный стабильный радикал Розанцева—2,2,6,6-тетраметил-4-он-пиперидин-1-оксил (RNO^{\cdot}). Ингибитор в концентрации порядка 10^{-5} моль/л вводился в реакционный сосуд в начале опыта.

Скорость инициирования определялась при условиях $[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[этанол]_0 = 0,2$ моль/л. Из рисунков 1 и 2 следует, что экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению

$$\frac{[Inh]_0}{\tau} = \text{const.} \quad (8)$$

Нами определена зависимость скорости инициирования от начальных концентраций персульфата и этанола. В одной серии опытов начальные концентрации персульфата и радикала Розанцева оставались постоянными ($[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[RNO^{\cdot}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), а начальная концентрация этанола менялась в интервале 0,05—0,4 моль/л. Как видно из рисунка 3, скорость инициирования не зависит от концентрации этанола (так как для его различных концентраций $\tau = 18$ мин = const.). Во второй серии опытов концентрация персульфата варьировалась в ин-

тервале 0,02—0,05 моль/л. Из рисунков 4 и 5 видно, что порядок скорости иницирования по персульфату равен 1.

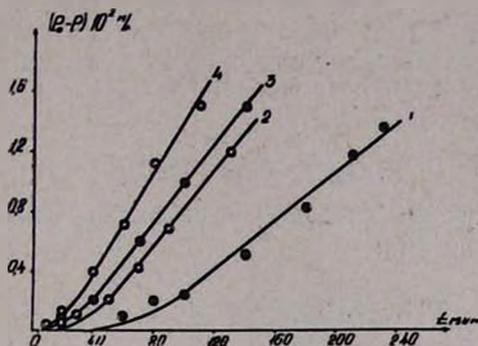


Рис. 1. Кинетические кривые расходования персульфата ($[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $t = 35^\circ$) в присутствии ингибитора в концентрациях: 1 — $4 \cdot 10^{-5}$; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$; 3 — $1,5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

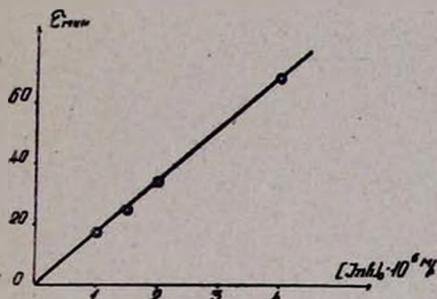


Рис. 2. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора.

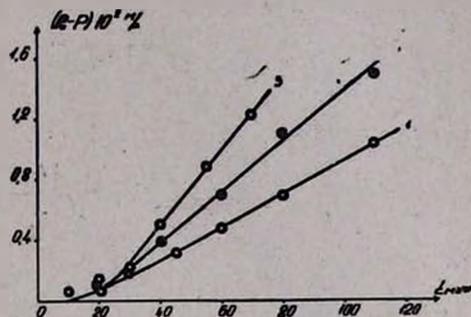


Рис. 3. Кинетические кривые расходования персульфата ($[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[Inh]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при различных концентрациях этанола: 1 — 0,055; 2 — 0,2; 3 — 0,4 моль/л.

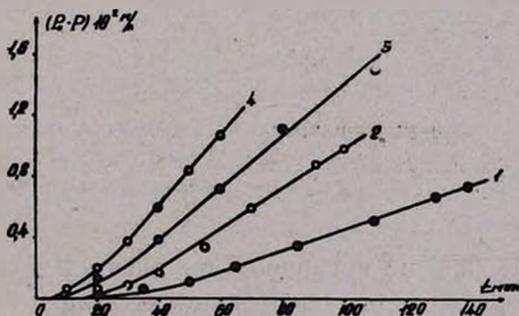
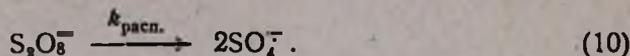


Рис. 4. Кинетические кривые расходования персульфата ($[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $[Inh]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при концентрациях: 1 — 0,0192; 2 — 0,0297; 3 — 0,0401; 4 — 0,0488 моль/л.

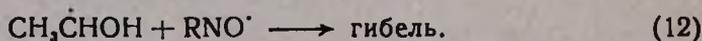
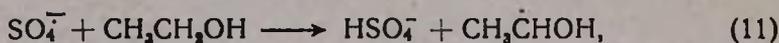
Из этих данных следует, что закон скорости иницирования выражается уравнением:

$$W_{\text{ин.}} = k_{\text{ин.}} [P], \quad k_{\text{ин.}} = \frac{W_{\text{ин.}}}{[P]} \quad (9)$$

Интересно, что скорость иницирования не зависит от концентрации этанола, т. е. акт иницирования протекает без участия этанола:



Расход стабильного свободного радикала Розанцева обусловлен нижеследующими актами:



(Известно, что RNO^{\cdot} не реагирует с ион-радикалом $SO_4^{\cdot -}$ [7]). Следовательно,

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[Inh]}{dt}, \quad (13)$$

откуда следует, что

$$k_{\text{ин.}} [S_2O_8^{2-}] = \frac{[Inh]_0}{\tau} = 2k_{\text{расп.}} [S_2O_8^{2-}]. \quad (14)$$

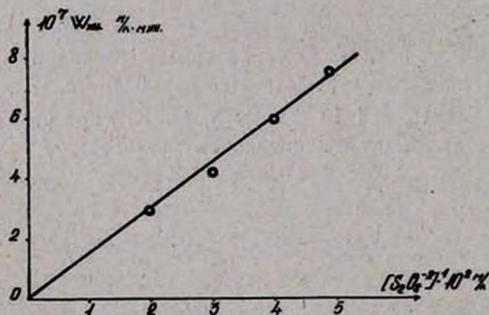


Рис. 5. Зависимость скорости иницирования от начальной концентрации персульфата.

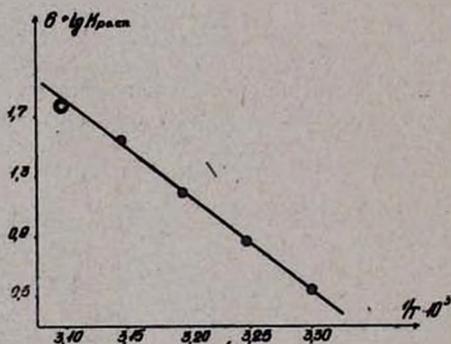


Рис. 6. Зависимость константы термического распада персульфата от температуры в аррениусовских координатах.

При таком механизме иницирования энергия активации скорости иницирования должна быть равна энергии активации термического распада персульфата.

Зависимость скорости иницирования от температуры изучалась при 30, 35, 40 и 45° в условиях $[P]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{этанол}]_0 = 0,2$ моль/л. При каждой температуре менялась $[RNO^{\cdot}]_0$, определялся τ и по (7) и (9) рассчитывалась $k_{\text{ин.}}$. Экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице. На рисунке 6 приведена зависимость константы терми-

ческого распада персульфата от температуры в аррениусовских координатах. Большому кружочку соответствуют данные Кольтгофа и Миллера [2] для константы термического распада персульфата при 50° и в нейтральных водных растворах. Рассчитанная энергия активации для акта инициирования $E_{ин.} = 29,0 \pm 1,0$ ккал/моль. Энергия активации термического распада персульфата, по данным работы [2] 26,0 (при рН 2) и 33,5 ккал/моль (при рН 13). Для нейтральной среды можно полагать, что $E \approx \frac{26,0 + 33,5}{2} = 29,8$ ккал/моль, а по нашим данным, 29 ± 1 ккал/моль.

Таблица

Зависимость скорости инициирования от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot 10^2$, моль/л	[этанол], моль/л	$[\text{RNO} \cdot] \cdot 10^3$, моль/л	τ , мин	$W_{ин.} \cdot 10^7$, моль/л · мин	$k_{ин.} \cdot 10^5$, мин ⁻¹	$k_{расп.} \cdot 10^5$, мин ⁻¹
30	3,75	0,2	0,5	19	2,63	0,701	0,350
	3,74	0,2	1	38	2,63	0,703	0,351
35	4,00	0,2	1	17	5,88	1,47	0,735
	3,95	0,2	2	33	6,06	1,53	0,765
	4,00	0,2	4	67	5,97	1,49	0,745
40	4,04	0,2	2	16	12,5	3,10	1,55
	4,03	0,2	3	24	12,5	3,10	1,55
	4,02	0,2	5	43	11,6	2,90	1,45
45	4,04	0,2	4	14	28,6	7,09	3,54
	4,04	0,2	6	21	28,5	7,07	3,53
	3,97	0,2	12	42	28,6	7,19	3,59

Из определенной нами скорости радикально-цепного окисления этанола персульфатом и скорости инициирования той же реакции можно рассчитать среднюю длину кинетической цепи $\bar{\nu}$ (при $t = 35^\circ$). Она оказалась равной

$$\bar{\nu} = \frac{W_{реакц.}}{W_{ин.}} = \frac{6,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}}{5,97 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}} = 1050,$$

где $W_{реакц.}$ — скорость развития цепей при $\nu \gg 1$. $W_{реакц.}$ определена по тангенсу угла наклона касательной к начальному участку кинетической кривой расхода персульфата.

ՀՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏՈՎ ԱԼԿՈՂՈՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

II. 45°-ից 8ԱՄՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՋԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ + ԷԹԱՆՈԼ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Նախորդ աշխատանքում ցույց էինք տվել, որ կալիումի պերսուլֆատ (P) + էթանոլ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է: Այս աշխատանքում

բերվում են այդ ռեակցիայի հարուցման ակտի մեխանիզմի վերաբերյալ տվյալները: Ցույց է տրված, որ ինհիբիտորային եղանակով որոշված ռեակցիայի հարուցման արագութիւնը 45° -ից ցածր ջերմաստիճաններում կախված չէ ակտիվի կոնցենտրացիայից: Հարուցման արագութիւնն արտահայտվում է $W_{i.r.} = 2k_{i.r.} [P]$ հավասարումով, որտեղ $k_{i.r.}$ կալիումի պերսուլֆատի ջերմային քայքայման արագութիւն հաստատունն է: Ուսումնասիրված է հարուցման արագութիւն հաստատունի ջերմաստիճանային կախումը $30-45^{\circ}$ միջակայքում: Այն բավարարում է Արրենիուսի հավասարմանը՝

$$k_{i.r.} = (6,08 \pm 0,51) \cdot 10^{15} \exp [(-29000 \pm 1000)/RT] \text{ րոպե}^{-1},$$

Պերսուլֆատով էթանոլի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի շղթայի միջին երկարութիւնը 35° -ում $\bar{\nu} = 1050 \pm 12$,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. D. Bartlett, J. D. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
2. J. Kolthoff, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
3. L. Levitt, E. Mallnowski, J. Am. Chem. Soc., 77, 4517 (1955).
4. E. Mallnowski, L. Levitt, J. Am. Chem. Soc., 80, 5334 (1958).
5. P. Ball, M. Crutchfield, J. Edwards, J. Org. Chem., 25, 1599 (1960).
6. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).
7. А. Н. Плюсин, Автореферат канд. дисс., ИХФ АН СССР, Москва, 1967.

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ
 И ПЕРЕДАЧИ НА ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ СРЕДНИХ СТЕПЕНЕЙ
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОВОСОВОГО
 РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ХОДЕ ИХ
 ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ШАГИНЯН и Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
 Институт химической физики АН СССР

Поступило 30 VII 1969

Изучено влияние элементарного акта передачи цепи через примеси или активные добавки к мономеру на среднечисловую и средневесовую степени полимеризации и их отношение. Изучено также влияние элементарного акта инициирования на средние степени полимеризации и их отношение при ионной полимеризации при наличии и отсутствии передачи цепи.

Рис. 3, библиограф. ссылок 9.

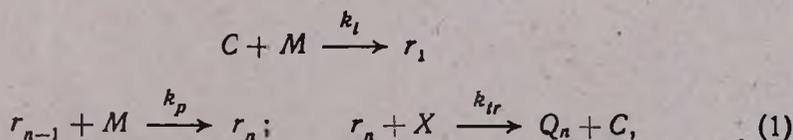
Как известно, одной из основных характеристик механизма полимеризации, помимо скорости реакции, является закон изменения молекулярновосового распределения (МВР) и средних молекулярных весов образующегося полимера в ходе процесса. С другой стороны, большой практический интерес представляет вопрос о влиянии элементарного акта передачи цепи через примеси или активные добавки на МВР и средние степени полимеризации в ходе образования полимеров без изменения скорости процесса.

В литературе рассмотрены случаи полимеризации: без обрыва [1], с передачей на мономер [2—4] и с гибелью [5, 6]. Во всех этих случаях акт инициирования является быстрой стадией процессов.

Ранее нами был детально рассмотрен случай полимеризации с передачей на примесях при непрерывной подаче мономера в реактор [7].

В настоящей работе рассмотрен случай полимеризации с передачей на примесях или добавках при наличии расходования мономера.

Была принята следующая кинетическая схема:



где C, M, X — соответственно концентрации инициатора, мономера и передатчика в системе в момент времени t ; k_i ; k_p ; k_{tr} — константы скорости реакции иницирования, роста и передачи, не зависящие от времени; r_n, Q_n — концентрации „живых“ и „неживых“ полимерных молекул, содержащих n мономерных единиц.

Система дифференциальных уравнений, соответствующих кинетической схеме (1), имеет вид:

$$\frac{dC}{d\tau} = R(\tau) \cdot C_0 - [\delta + R(\tau)] \cdot C(\tau)$$

$$\frac{dr_1}{d\tau} = \delta \cdot C(\tau) - [1 + R(\tau)] \cdot r_1(\tau)$$

.....

$$\frac{dr_n}{d\tau} = r_{n-1}(\tau) - [1 + R(\tau)] \cdot r_n(\tau) \quad (2)$$

$$\frac{dQ_n}{d\tau} = R(\tau) \cdot r_n(\tau)$$

$$\frac{dM}{d\tau} = -C_0 + (1 - \delta) \cdot C(\tau) \quad (3)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = -R(\tau) \cdot C_0 + R(\tau) \cdot C(\tau),$$

где

$$\tau = \int_0^t k_p M dt, \quad R(\tau) \equiv \frac{k_{tr} X}{k_p M}, \quad \delta = \frac{k_i}{k_p}.$$

Начальные условия имеют вид:

$$C_{t=0} = C_0; \quad X_{t=0} = X_0; \quad M_{t=0} = M_0; \quad (r_n)_{t=0} = 0; \quad (Q_n)_{t=0} = 0.$$

Средние степени полимеризации

Как известно, среднечисловая и средневесовая степени полимеризации описываются формулами:

$$\bar{P}_n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n (r_n + Q_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} (r_n + Q_n)}; \quad \bar{P}_w = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 (r_n + Q_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} n (r_n + Q_n)}, \quad (4)$$

где

$$\sum_{n=1}^{\infty} n (r_n + Q_n) = M_0 - M; \quad \sum_{n=1}^{\infty} r_n = C_0 - C; \quad \sum_{n=1}^{\infty} Q_n = X_0 - X. \quad (5)$$

Для вычисления момента $\sum_{n=1}^{\infty} n^2(r_n + Q_n)$ систему (2) и (3) приведем к виду:

$$\frac{d \left[\sum n^2 (r_n + Q_n) \right]}{dM} = -1 - 2 \frac{\sum nr_n}{C_0 - (1 - \delta) C(M)} \quad (6)$$

$$\frac{d \sum nr_n}{dM} = -1 + \frac{R(M)}{C_0 - (1 - \delta) C(M)} \cdot \sum nr_n.$$

Учитывая (4) и (5) и решая систему (6), находим для средних степеней полимеризации:

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \cdot \frac{q}{1 - \frac{C(q)}{C_0} + \frac{X_0}{C_0} \cdot [1 - (1 - q)^*]} \quad (7)$$

$$\bar{P}_w = 1 + 2 \frac{M_0}{C_0} \frac{\int_0^q \frac{e^{-\frac{M_0}{C_0} \int_z^q \frac{R(x)}{1 - (1 - \delta) \frac{C(x)}{C_0}} dx}}{1 - (1 - \delta) \frac{C(z)}{C_0}} dz \cdot \int_0^z \frac{e^{\frac{M_0}{C_0} \int_y^z \frac{R(x)}{1 - (1 - \delta) \frac{C(x)}{C_0}} dx}} dy dz}{q}, \quad (8)$$

где $\varepsilon = \frac{k_{tr}}{k_p}$; $q = \frac{M_0 - M}{M_0}$ — глубина превращения, x, y, z — переменные интегрирования, $R = \varepsilon \frac{X}{M}$.

Из системы (3) находим:

$$R(q) = \varepsilon \frac{X_0}{M_0} \cdot (1 - q)^{* - 1}. \quad (9)$$

Рассмотрим наиболее интересные частные случаи.

$$\text{Быстрое иницирование } \delta = \frac{k_i}{k_p} = 1$$

Из (7) и (8) после некоторых преобразований получим:

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{1 + \frac{X_0}{C_0} \cdot [1 - (1 - q)^*]} \quad (10)$$

$$\bar{P}_w = 1 + 2 \frac{M_0}{C_0} \frac{\Gamma(1/\varepsilon)}{[\varepsilon(X_0/C_0)^{1/\varepsilon}]^2} \frac{\int_{X_0/C_0}^{X_0/C_0(1-q)^{\varepsilon}} e^x \cdot x^{1/\varepsilon-1} [I(x, 1/\varepsilon) - I(X_0/C_0, 1/\varepsilon)] dx}{q}, \quad (10)$$

где $I(x, 1/\varepsilon)$ — неполная Γ -функция от параметров x и $1/\varepsilon$

$$I(x, 1/\varepsilon) = \frac{1}{\Gamma(1/\varepsilon)} \int_0^x e^{-t} \cdot t^{1/\varepsilon-1} dt,$$

а $\Gamma(1/\varepsilon)$ — полная Γ -функция от параметра $1/\varepsilon$

$$\Gamma(1/\varepsilon) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{1/\varepsilon-1} dt.$$

При отсутствии передачи $\left| \varepsilon = \frac{k_{tr}}{k_p} = 0; \frac{k_t}{k_p} = 1 \right|$

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} q; \quad \bar{P}_w = 1 + \frac{M_0}{C_0} q. \quad (12)$$

В случае, когда $\frac{k_t}{k_p} = 1; \frac{k_{tr}}{k_p} \leq 1$, из (8) для средневесовой степени полимеризации находим:

$$(\bar{P}_w)_{\delta=1} = 1 + 2 \frac{M_0}{C_0} \left(1 - \frac{C_0}{X_0} \frac{1 - e^{-\frac{X_0 q}{C_0}}}{q} \right), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} (\bar{P}_w)_{\delta=1, \varepsilon < 1} &= 1 + 2 \frac{M_0}{C_0} \frac{1}{1 - \varepsilon X_0/C_0} \times \\ &\times \left[\frac{1}{1 + \varepsilon \frac{X_0}{C_0}} \cdot \frac{1 - (1-q)^{\varepsilon \frac{X_0}{C_0} + 1}}{q} + \frac{q}{2} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Кривые зависимостей $\bar{P}_n - q; \bar{P}_w - q$ по формулам (10)–(14) приведены на рисунках 1 и 2.

Как видно из рисунка 1, кривая зависимости среднечисловой степени полимеризации от выхода полимера при $\delta = \frac{k_t}{k_p} = 1; \varepsilon = \frac{k_{tr}}{k_p} < 1$ имеет ярко выраженный максимум, обусловленный резким увеличением числа полимерных молекул в конце процесса, за счет израсходования передатчика.

При $\frac{k_{tr}}{k_p} > 1$ „неживые“ молекулы образуются в начале или в середине процесса и максимум исчезает.

С увеличением $\frac{k_{tr}}{k_p}$ кривая $\bar{P}_n(q)$ стремится к линейной зависимости с наклоном прямой $M_0/C_0 + X_0$ (передатчик расходуется быстро в начале процесса).

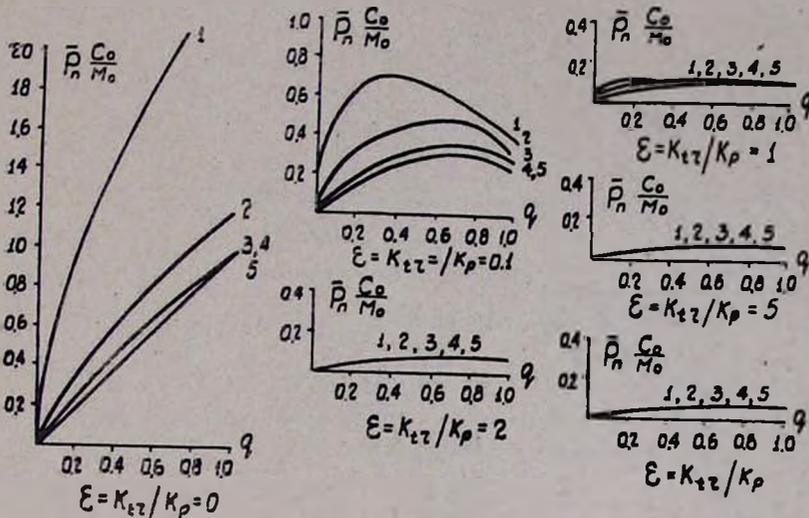


Рис. 1. Кривые зависимости среднечисловой степени полимеризации от выхода полимера. 1 — $\delta = \frac{k_{tr}}{k_p} = 10^{-6}$; 2 — $\delta = 10^{-5}$; 3 — $\delta = 10^{-4}$; 4 —

$$\delta > 10^{-3}, \quad \frac{M_0}{C_0} = 10^4; \quad \frac{X_0}{C_0} = 10.$$

Как видно из рисунка 2, кривые зависимости $\bar{P}_w(q)$ резко отличаются от $\bar{P}_n(q)$.

При $\frac{k_{tr}}{k_p} < 1$ с увеличением $\frac{k_{tr}}{k_p}$ кривые $\bar{P}_w(q)$ все больше и больше отклоняются в конце процесса в сторону уменьшения $\bar{P}_w(q)$ за счет накопления „неживого“ полимера. Здесь максимум отсутствует, потому что влияние коротких молекул на \bar{P}_w мало в отличие от \bar{P}_n .

При $\frac{k_{tr}}{k_p} = 2,5$, когда передатчик расходуется в середине процесса, рост \bar{P}_w подавлен в середине процесса из-за образования коротких молекул. Но после того, как передатчик в основном израсходовался, молекулярный вес снова резко растет и к концу процесса достигает больших значений.

При очень больших значениях $k_{tr}/k_p \gg 1$; $\bar{P}_w(q)$ подавлен в начале процесса, а дальше уже резко растет.

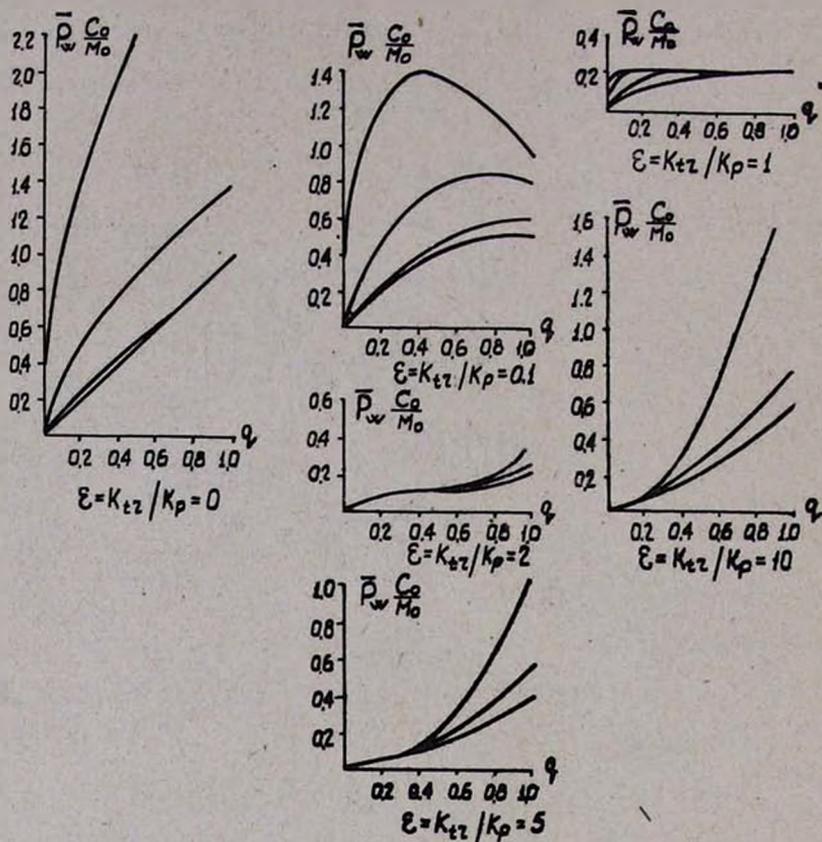


Рис. 2. Кривые зависимости средневесовой степени полимеризации от

выхода полимера. 1 — $\delta = \frac{k_i}{k_p} = 10^{-6}$; 2 — $\delta = 10^{-5}$; 3 — $\delta = 10^{-4}$; 4 —

$$\delta > 10^{-3}, \quad \frac{M_0}{C_0} = 10^4; \quad \frac{X_0}{C_0} = 10.$$

Медленное иницирование $\delta = \frac{k_i}{k_p} < 1$ [8, 9]

Рассмотрим случай, когда $\frac{k_i}{k_p} < 1$ и $\frac{k_{tr}}{k_p} = 0$ (медленное иницирование и отсутствие передачи).

Из (2) и (3) для C/C_0 , используя метод линейной интерполяции, в первом приближении получим:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\frac{M_0}{C_0} \delta q} \quad (15)$$

Подставляя (15) в (7) и (8) и учитывая $\epsilon = 0$, находим

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{1 - e^{-M_0/C_0 \delta q}}, \quad (16)$$

$$\bar{P}_w = 1 + 2 \frac{M_0}{C_0} \frac{\int_0^q \frac{x}{1 - (1 - \delta) e^{-M_0/C_0 \delta x}} dx}{q}. \quad (17)$$

Зависимости (16) и (17) приведены на рисунках 1 и 2.

Как видно из рисунков 1 и 2, при $\delta < 1$ в начале процесса наблюдается быстрый (за счет малого числа полимерных молекул), а в дальнейшем — более медленный рост \bar{P}_n и \bar{P}_w .

С увеличением k_t/k_p кривые переходят в прямую, характерную для случая быстрого иницирования.

Как видно из тех же рисунков, кривые $\bar{P}_n(q)$ и $\bar{P}_w(q)$ при $\delta > \geq 10^{-3}$ практически совпадают с прямыми для случая быстрого иницирования.

В случае медленного иницирования и наличия передачи, в системе имеют место одновременно расходование и накопление инициатора, за счет чего может достигаться стационарная концентрация инициатора.

Из (2) и (3) находим:

$$C_{ст.} = C_0 \frac{\epsilon \frac{X_0}{M_0} (1 - q)^{\delta-1}}{\delta + \epsilon \frac{X_0}{M_0} (1 - q)^{\delta-1}}. \quad (18)$$

Следовательно, в случае медленного иницирования и наличия передачи для \bar{P}_n из (7) и (18) получим:

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{\frac{\delta}{\delta + \epsilon \frac{X_0}{M_0} (1 - q)^{\delta-1}} + \frac{X_0}{C_0} \cdot [1 - (1 - q)^\delta]}. \quad (19)$$

Для \bar{P}_w при $\delta < 1$ уравнение (8) решается только при $\epsilon = 1$:

$$(\bar{P}_w)_{\epsilon=1} = 1 + 2 \frac{M_0}{X_0} \cdot \left\{ 1 - \delta \frac{C_0}{X_0} \cdot \frac{1 + X_0/M_0}{\delta + X_0/M_0} \frac{1 - e^{-\frac{1}{\delta} \frac{X_0}{M_0} \frac{\delta + X_0/M_0}{1 + X_0/M_0}}}{q} \right\}. \quad (20)$$

Зависимости $\bar{P}_n(q)$ и $\bar{P}_w(q)$ для разных значений δ и ϵ , полученные из формул (19) и (20), а также из (8), вычислением на ЭВМ „Раздан-2“ приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рисунков 1 и 2, кривые $(\bar{P}_n)_{\delta < 1}$ и $(\bar{P}_w)_{\delta < 1}$ отличаются от $(\bar{P}_n)_{\delta = 1}$ и $(\bar{P}_w)_{\delta = 1}$ тем, что в первом случае рост степеней полимеризации с выходом в начале процесса происходит значительно быстрее, чем во втором.

$\bar{P}_n(q)$ и $\bar{P}_w(q)$ при $\delta \geq 10^{-3}$ практически не отличаются от $(\bar{P}_n)_{\delta = 1}$ и $(\bar{P}_w)_{\delta = 1}$. При $\delta \ll 1$ и $\varepsilon < 1$, в отличие от $(\bar{P}_w)_{\delta = 1, \varepsilon < 1}$, имеется ярко выраженный максимум.

Молекулярновесовое распределение (МВР)

Одной из важных характеристик полимеров является их МВР.

Самое узкое, Пуассоновское, распределение получается при полимеризации с быстрым иницированием и отсутствии передачи или ингибирования.

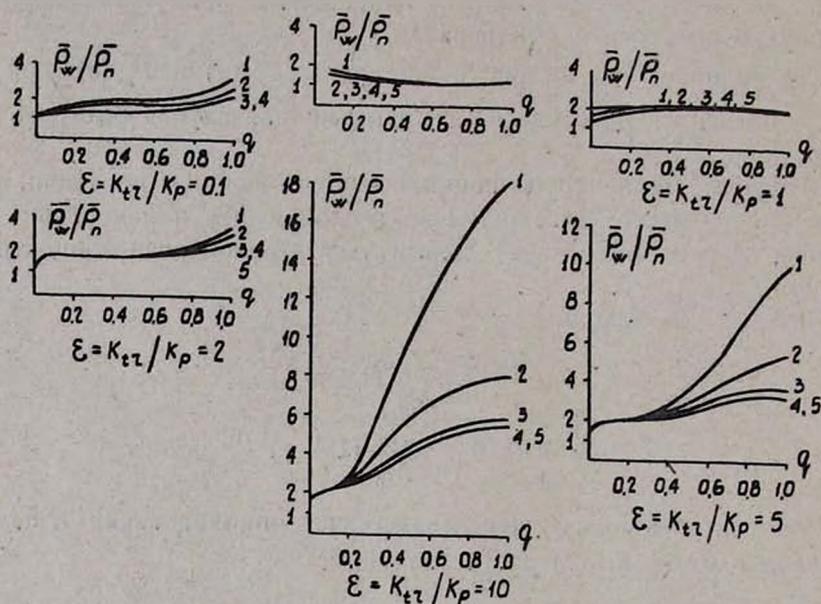


Рис. 3. Кривые зависимости отношения средневесовой степени полимеризации к среднечисловой от выхода. 1 — $\delta = \frac{k_t}{k_p} = 10^{-6}$; 2 — $\delta = 10^{-5}$;

$$3 - \delta = 10^{-4}; 4 - \delta > 10^{-3}. \quad \frac{M_0}{C_0} = 10^4; \quad \frac{X_0}{C_0} = 10.$$

Не всегда возможно найти аналитическое выражение МВР для конкретных кинетических схем. Часто в качестве меры дисперсности полимера пользуются отношением \bar{P}_w/\bar{P}_n .

В случае отсутствия передачи или ингибирования и при быстром иницировании $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1$. Во всех других случаях \bar{P}_w/\bar{P}_n отклоняется в сторону $\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} > 1$:

Рассмотрим изменение \bar{P}_w/\bar{P}_n с выходом полимера, при наличии передачи растущей цепи на примесях к мономеру или на добавках. Кривые зависимости \bar{P}_w/\bar{P}_n от выхода приведены на рисунке 3.

1. Как видно из рисунка 3, при быстром иницировании $\delta = \frac{k_i}{k_p} = 1$ и $\epsilon = \frac{k_{tz}}{k_p} < 1$ полимер в начале процесса является монодисперсным, а в конце становится полидисперсным.

При $\epsilon > 1$ уже в начале образуется полидисперсный полимер и в дальнейшем дисперсность растет.

2. При медленном иницировании и отсутствии передачи $\delta < 1$, $\epsilon = 0$ в начале процесса получается полидисперсный полимер, а с увеличением выхода дисперсность уменьшается.

3. При медленном иницировании $\delta < 1$ и $\epsilon = 1$ дисперсность полимера в начале процесса растет, а в дальнейшем не меняется.

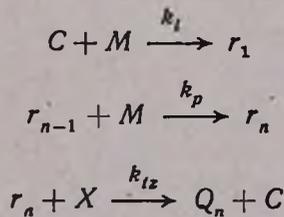
4. При медленном иницировании $\delta < 1$ и $\epsilon < 1$; \bar{P}_w/\bar{P}_n в очень узком интервале выходов порядка единицы, а в дальнейшем растет.

ԻՌՆԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ, ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԻՋԻՆ ԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՈՒՅՑԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՎՐԱ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԵՎ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՑԱՆ Լ Ե. Ս. ԵՆԿՈԼՈՊՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հողվածում մանրամասնորեն ուսումնասիրված է իոնական պոլիմերացման դեպքում հարուցման և մոնոմերային խառնուրդների վրա փոխանցման տարրական ակտերի ազդեցությունը միջին թվային՝ \bar{P}_n , միջին կշռային \bar{P}_w պոլիմերացման աստիճանների և նրանց հարաբերության՝ \bar{P}_w/\bar{P}_n վրա: Դիտարկված է հետևյալ կինետիկական սխեման՝



որտեղ՝ C , M , X , r_n և Q_n -ը համապատասխանաբար հարուցիչի, մոնոմերի, փոխանիչի և n երկարության «կենդանի» ու «մեռած» պոլիմերային մոլեկուլների կոնցենտրացիաներն են դիտարկման մոմենտում: k_i , k_p և k_{tz} -ը

համապատասխանաբար հարուցման, աճի և փոխանցման ռեակցիաների հաստատուններն են:

\bar{P}_n , \bar{P}_w և \bar{P}_w/\bar{P}_n -ի բանաձևերը ստացված են հետևյալ դեպքերի համար՝

$$\delta = \frac{k_t}{k_p} \ll 1 \left(\frac{k_{tr}}{k_p} = 0, \frac{k_{tz}}{k_p} \geq 1 \right),$$

Ստացված բանաձևերը հնարավորություն են ապրիս կարգավորել միջին պոլիմերացման աստիճանները և նրանց հարաբերությունը պոլիմերացման պրոցեսի ընթացքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Gold, J. Chem. Phys., 28, 91 (1958).
2. M. Littl, M. Szwarc, J. Polym. Sci., 42, 159 (1960).
3. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, ЖТФ, 28, 947 (1958).
4. V. S. Nanda, Trans. Far. Soc., 60, 949 (1964).
5. T. A. Orofino, F. Wenger, J. Chem. Phys., 35, 537 (1961).
6. Bernard D. Coleman, J. Chem. Phys., 39, 3233 (1963).
7. А. А. Шагнян, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., 11, 1866 (1965).
8. E. J. Welch, J. Am. Chem. Soc., 81, 1345 (1959).
9. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомол. соед., 1, 46 (1959).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.33+546.56

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН и Е. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 14 X 1969

Изучена система $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ методами растворимости, измерения электропроводности, определения рН, плотности и кажущегося объема осадков при 20°. Установлено, что при мольном отношении $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}=1$ и более образуется метасиликат меди, а при $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ до 1—соединения переменного состава.

Полученные осадки подвергались кристаллооптическому, термографическому, термogrавиметрическому исследованиям, сняты ИК спектры.

Рис. 6, библиографические ссылки 4.

Ввиду возрастающей необходимости получения силикатов разных металлов нами была изучена система $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20° методами физико-химического анализа—растворимости, определения рН, измерения электропроводности, плотности фильтратов и кажущегося объема осадков. В литературе отсутствуют данные по систематическому изучению системы $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и синтезу силиката меди из водных растворов.

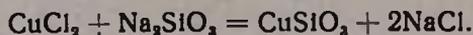
Однако в природе известны минералы состава $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (хризокол) и $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (аширит), относительно условий образования и изучения свойств которых ничего не указывается [1].

Экспериментальная часть

Изучение системы $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ проводилось по методике, описанной ранее [2, 3]. Были поставлены опыты при 20° с постоянным содержанием метасиликата натрия, а хлорную медь прибавляли от опыта к опыту. Мольное отношение $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ в исходной смеси, обозначаемое в дальнейшем через n , варьировалось от 0,1 до 1,6. Применялись хлорная медь марки „ч. д. а.“ и метасиликат натрия марки „х. ч.“.

Состав осадка рассчитывался по разнице между концентрациями исходной смеси и фильтрата. Жидкие фазы и воздушно-сухие осадки анализировались на содержание меди—трилонометрическим титрованием, СГ — раствором азотнокислого серебра, SiO_2 — весовым методом, обработкой соляной кислотой.

В основе образования гидросиликата меди лежит следующая реакция:



Из кривой растворимости (рис. 1) видно, что по мере повышения мольного отношения $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ в исходной смеси от 0,1 до 1 происходит уменьшение количества SiO_3^{2-} иона и образования химического соединения не наблюдается. При дальнейшем изменении n от 1 до 1,6 происходит увеличение количества ионов меди в растворе. Состав получающегося осадка соответствует формуле $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, метасиликат меди образуется в интервале отношений исходных компонентов от 1 до 1,6.

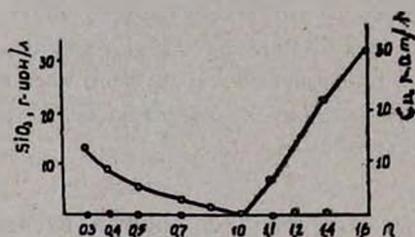


Рис. 1. Растворимость в системе CuCl_2 - Na_2SiO_3 - H_2O .

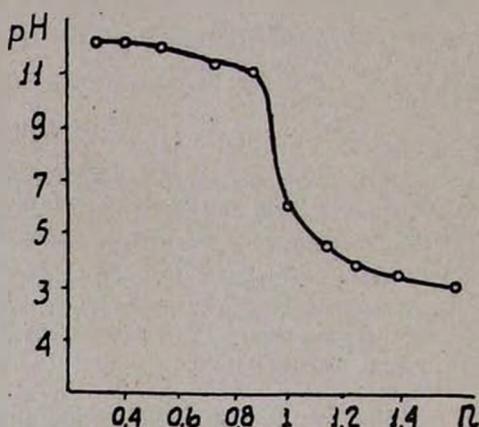


Рис. 2. Зависимость pH раствора от n .

Данные измерения pH равновесных растворов при 20° (рис. 2) показывают, что pH среды резко изменяется при n 0,85—1,1, дальнейшее же повышение n на него не влияет.

Кривая электропроводности растворов (рис. 3а) меняет направление при отношении $n=1$, после чего электропроводность раствора непрерывно возрастает. Примерно аналогичный вид имеют кривые зависимости кажущегося объема осадков и плотности фильтратов от n (рис. 3б, в).

Таким образом, рассматривая в совокупности все свойства фильтратов и сравнивая их с данными химического анализа, приходим к выводу, что в зависимости от исходного мольного отношения $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ можно синтезировать метасиликат меди состава $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где m , по данным химического анализа воздушно-сухого осадка, колеблется в пределах 3—6 молей.

Кривая зависимости n_1 от n (рис. 4), где n_1 —мольное отношение $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-}$ в осадке, увеличивается до $n=1$, и, начиная с единицы, идет параллельно оси абсцисс. Из этого следует, что при значении $n < 1$ полученные осадки имеют переменный состав, а при значении $n=1$ и выше получающийся осадок имеет постоянный состав, соответствующий метасиликату меди.

Были проведены опыты по определению оптимальных условий и синтезу гидросиликата меди в зависимости от температуры (20—80°) и нормальности (до 4 н раствора) исходных растворов. Как показали результаты опытов, независимо от температуры и нормальности исходных растворов получается одно и то же соединение—гидрометасиликат меди.

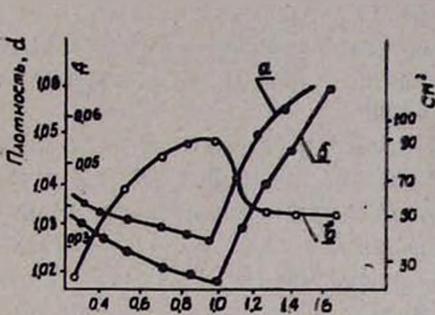


Рис. 3. А — удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$, а — зависимость удельной электропроводности от n ; б — зависимость кажущегося объема осадка от n ; в — зависимость плотности растворов от n .

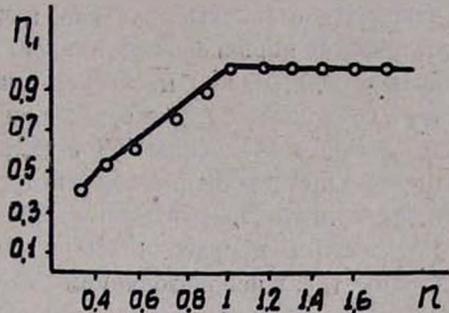


Рис. 4. Зависимость ρ , от n .

Полученный гидрометасиликат меди после промывки подвергался гермогравиметрическому исследованию на кварцевых весах [4]. Как видно по кривой обезвоживания гидрометасиликата меди, небольшой излом наблюдается при 62,5%-ном содержании воды. Полное обезвоживание достигается при 500° (рис. 5).

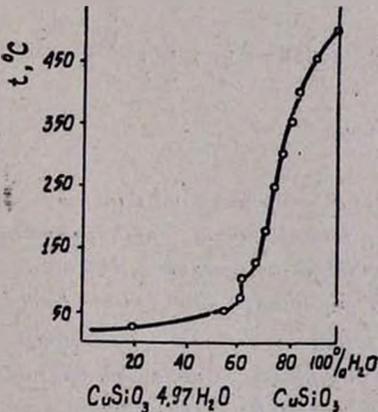


Рис. 5. Кривая термического обезвоживания.

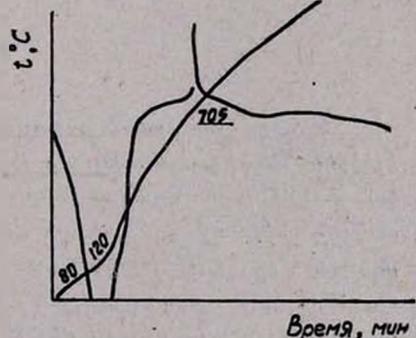


Рис. 6. Термограмма $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Термографическое исследование гидрометасиликата меди (рис. 6) показало наличие трех термических эффектов. Первые два эндотермиче-

ских эффекта связаны с удалением воды, третий же—экзотермический—возможно, соответствует превращению, которое связано с удалением воды и перестройкой решетки силиката.

Удельный вес метасиликата меди с повышением температуры сушки возрастает следующим образом: 1,572 при 20°, 2,300—120°, 2,880—200°/0,6 мм и 3,223—250°/0,8 мм. При высоких температурах сушка производится в вакууме, так как, начиная с 300°, цвет метасиликата меди становится коричневым, а при 500°—черным, в то время как при вакуум-сушке (250°/0,6 мм) цвет продукта остается голубым, а содержание воды в соли соответствует сушке при 500°/680 мм.

Были исследованы ИК спектры поглощения силикатов меди, высушенных при различных температурах (90, 120, 200, 250 и 500°), для чего были приготовлены взвеси $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ в вазелиновом масле. Запись ИК спектра производилась в диапазоне от 5000 (2 μ) до 650 cm^{-1} (15 μ), т. е. с использованием сменных призм NaCl и LiF на ИКС-14, частичной компенсацией вазелинового масла. В спектрах силиката меди, взятого при температурах 20, 120, 200, 250°, наблюдаются колебания тетраэдрического иона SiO_4^{2-} —984, 924, 916, 892 cm^{-1} , деформационные колебания группы OH (H_2O)—1620, 1625, 1624, 1691 cm^{-1} и валентные колебания группы OH (H_2O)—3215, 3280, 3357 cm^{-1} . Однако с возрастанием температуры сушки от 20 до 250° пики деформационных колебаний сильно уменьшаются и уже при 500° совсем исчезают, так что в спектре $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, высушенного при 500°, наблюдается только одна полоса поглощения тетраэдрического иона SiO_4^{2-} —915 cm^{-1} .

$\text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ՄԻՍՏԵՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ 20°C-ՈՒՄ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Է. Բ. ՂՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ե. Վ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով լուծելիություն, տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն, ֆիլտրատների խտություն ու նրանց ջրածնական իոնների ու նստվածքների թվացող ծավալների որոշման մեթոդներով ուսումնասիրված է $\text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմը 20°C-ում: Ցույց է տրված, որ $\text{Cu}^{+2}/\text{SiO}_3^{2-} = 1$ հարաբերության դեպքում ստացվում է $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությունը պղնձի հիդրոսիլիկատ: Ստացված հիդրոմետասիլիկատը ուսումնասիրվել է թերմոգրաֆիական և թերմոգրավիմետրական մեթոդներով, որոշված են նրա տեսակարար կշիռն ու բեկման ցուցիչը, նկարահանված է ինֆրակարմիր սպեկտրը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Бетехтин, Курс минералогии, Москва, 1961, стр. 395.
2. Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, С. Г. Костанян, ЖНХ, 14, 6 (1969).
3. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Химия редких элементов, 3, 73 (1957).
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абраамян, Изв. АН АрмССР, ХН, 3, 159 (1958).

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и С. Р. БАРХУДАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 I 1970

Исследовано взаимодействие фторотанталат-аниона с тиазиновыми красителями: диметилтионином (азур I), триметилтионином (азур II) и толундиновым голубым*.

Образующиеся соединения экстрагируются смесями дихлорэтан-трихлорэтилен и дихлорэтан—четырёххлористый углерод. Определена оптимальная кислотность водной фазы. Максимум светопоглощения для экстрактов полученных соединений отмечается для красителей AI, AII и ТГ при 650–655, 660 и 655–660 нм, соответственно.

Кажущийся мольный коэффициент светопоглощения экстрактов соответствующих соединений фторотанталата равен $3,6 \cdot 10^4$; $6,2 \cdot 10^4$ и $4,7 \cdot 10^4$.

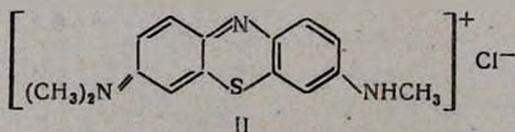
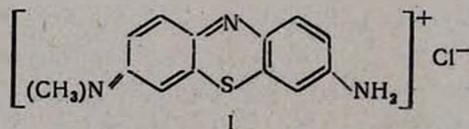
Установлено, что фторотанталат-анион взаимодействует с катионами указанных красителей в мольном отношении 1:1. Изучено влияние посторонних ионов.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 10.

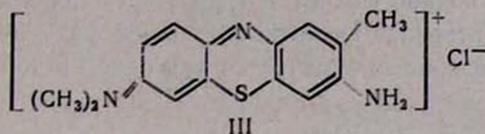
Известно, что некоторые основные красители трифенилметанового и ксантенового рядов реакционноспособны по отношению к фторотанталат-аниону. Это обстоятельство широко используется для целей экстракционно-фотометрического определения тантала [1–9].

Тиазиновый ряд основных красителей для цели экстракционно-фотометрического определения тантала пока еще не был применен.

Данная статья посвящена изучению возможностей применения трех тиазиновых красителей: AI, AII и ТГ, для экстракционно-фотометрического определения тантала.



* В дальнейшем они будут обозначаться соответственно AI, AII и ТГ.



Экспериментальная часть

Исходный раствор тантала готовили из точной навески химически чистого Ta₂O₅ сплавлением с пиросульфатом калия и последующим выщелачиванием 2%-ным раствором оксалата аммония. Кислотность устанавливали с помощью разбавленной серной кислоты. Фторидный комплекс тантала получали добавлением 10%-ного раствора фторида калия. Растворы красителей готовили по точной навеске, растворением ее в воде. В работе использовали 5,52·10⁻⁵ М раствор тантала и 0,1, 0,05 и 0,025%-ные растворы соответствующих красителей.

Равновесные значения рН измеряли хингидронным электродом на потенциометре ППТВ-1. Электродом сравнения служил каломельный электрод. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Для выбора экстрагента были испробованы несколько растворителей, принадлежащих к различным классам органических соединений. Образующиеся соединения тантала заметно извлекались 1,2-дихлорэтаном. Одновременно имело место и достаточно высокое извлечение простых солей красителей. Для устранения этого препятствия в качестве экстрагентов были испробованы смеси дихлорэтана с трихлорэтиленом и дихлорэтана с четыреххлористым углеродом. При использовании трихлорэтилена и четыреххлористого углерода в качестве самостоятельных экстрагентов извлечение как образующегося соединения, так и красителя не наблюдалось. Наилучшей экстрагирующей смесью для соединения фторотанталата с АI оказалась смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом при отношении 4 : 1, для соединения фторотанталата с АII—та же смесь при отношении компонентов 5 : 3, а для соединения фторотанталата с ТГ—смесь дихлорэтана с четыреххлористым углеродом при отношении 4 : 1. При отношении фаз 1 : 1 окрашенные соединения тантала с вышеупомянутыми красителями практически полностью извлекались однократной экстракцией 10 мл упомянутых экстрагентов.

Кривые светопоглощения экстрактов соединений фторотанталата с тремя красителями приведены на рисунках 1—3.

Максимумы оптических плотностей на этих кривых отмечаются для экстракта соединения фторотанталата с АI при 650—655, А II—660, ТГ—655—660 нм.

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы. При этом растворами сравнения служили экстракты простых солей красителей (холостые опыты).

Наибольшее и практически постоянное значение оптической плотности экстрактов соединения фторотанталата с АI наблюдается в интер-

вале кислотности водной фазы 2 н H_2SO_4 —рН 1,0, а для АII и ТГ 3 н H_2SO_4 —рН 2. В интервале кислотности водной фазы от 5 н по H_2SO_4 до рН 3 максимум на кривых отмечается при одной и той же длине волны (рис. 1—3).

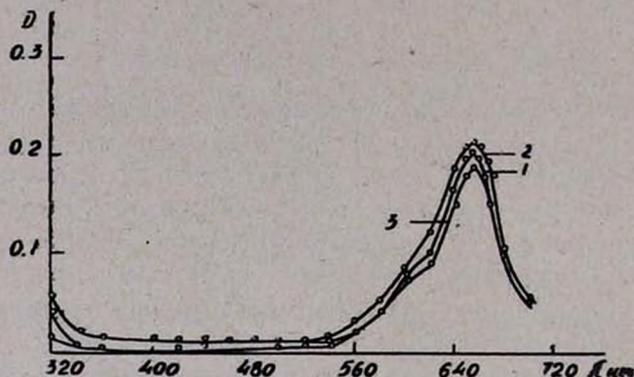


Рис. 1. Кривые светопоглощения экстрактов соединения А I с фторотанталат-анионом в зависимости от кислотности водной фазы. $[TaF_6^-] = 5,52 \cdot 10^{-6}$ М 1—3 н H_2SO_4 ; 2—2 н H_2SO_4 —рН 1; 3—рН 2 (по отношению к холостому).

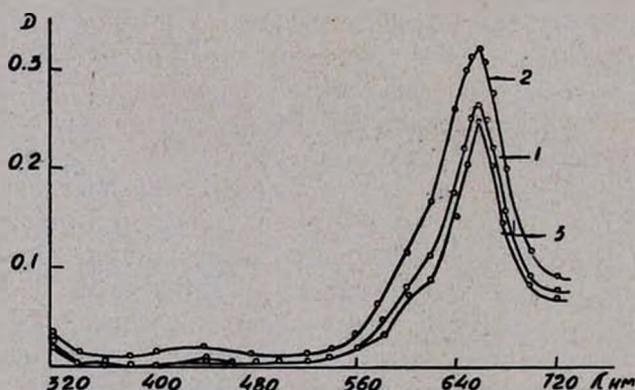


Рис. 2. Кривые светопоглощения экстрактов соединения А II с фторотанталат-анионом в зависимости от кислотности водной фазы $[TaF_6^-] = 5,52 \cdot 10^{-6}$ М. 1—4 н H_2SO_4 ; 2—3 н H_2SO_4 —рН 2; 3—рН 3 (по отношению к холостому).

При изучении влияния фторида на экстракцию тантала было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности необходимо добавить 0,5—0,75 мл 10%-ного раствора фторида калия. При изучении влияния избытка реагента на экстракцию тантала было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности необходимо обеспечить для АI, АII и ТГ следующие их концентрации: $3,0 \cdot 10^{-4}$; $1,63 \cdot 10^{-4}$ и $8,1 \cdot 10^{-5}$ М, соответственно.

Окраска экстрактов устойчива в течение 2 часов. Для достижения равновесия достаточно 1—2 минут встряхивания; при более чем 2-минутном встряхивании повышается оптическая плотность холостого опыта. Подчиняемость экстрактов окрашенных соединений тантала основному закону фотометрии наблюдается в случае с красителем А I при концентрации тантала 0,25—3,5, А II—0,2—4,5 и ТГ—0,25—2,0 мкг/мл.

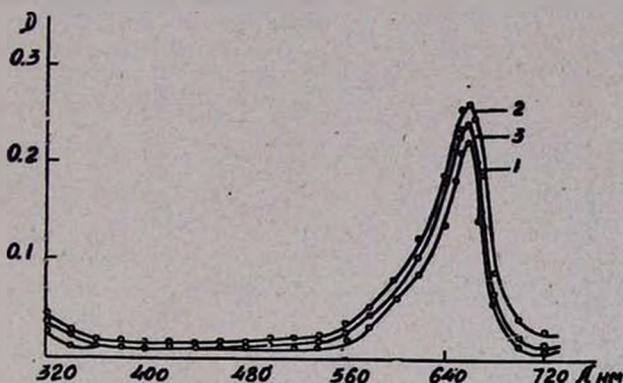


Рис. 3. Кривые светопоглощения экстрактов соединения ТГ с фторотанталат-анионом в зависимости от кислотности водной фазы. $[TaF_6^-] = 5,52 \cdot 10^{-6}$ М. 1—4 н H_2SO_4 ; 2—3 н H_2SO_4 —рН 2; 3—рН 3 (по отношению к холостому).

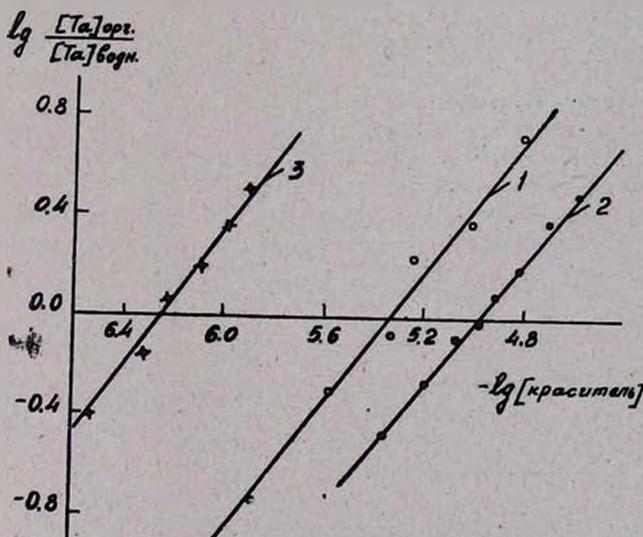


Рис. 4. Определение мольного отношения фторотанталат-аниона к катиону красителя: ... — А I, ооо—А II, ххх—ТГ методом сдвига равновесия.

Средние значения кажущихся коэффициентов мольного светопоглощения экстрактов образующихся соединений тантала, рассчитанные на

основании данных калибровочного графика, равны $3,60 \cdot 10^4$; $6,2 \cdot 10^4$ и $4,7 \cdot 10^4$, соответственно.

Мольное отношение аниона фторотанталата и катиона красителя в образующихся соединениях было определено методами сдвига равновесия (рис. 4) и прямой линии [10] (рис. 5).

Таблица

Допустимые концентрации посторонних ионов при экстракционно-фотометрическом определении тантала А I, А II и ТГ

И о н	[ион]*	[ион]	[ион]
	[TaF ₆ ⁻] ^{***}	[TaF ₆ ⁻] ^{**}	[TaF ₆ ⁻] ^{***}
Cl ⁻	1100	250	4000
Br ⁻	800	370	360
NO ₃ ⁻	40	290	120
VO ₃ ⁻	70	30	60
Nb (V)	1300	490	160
Zr (IV)	390	50	400
Mo (VI)	1500	180	750
W (VI)	600	90	мешает опред.
V (V)	90	36	13
Ti (IV)	1100	70	160
Cr (III)	4100	9600	4100
Al (III)	5400	1800	4000
Fe (III)	650	1800	560
Fe (II)	800	10000	500
Mn (II)	300	900	2800
Mg (II)	5000	4700	6800
Cu (II)	4700	15700	580
Ca (II)	360	670	1800
Ni (II)	300	1700	2000
Co (II)	1200	8400	1200
Zn (II)	4000	84	3000
Pb (II)	350	270	310
Cd (II)	3100	790	4800

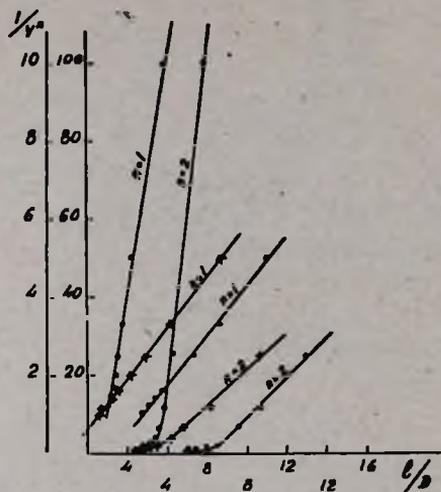


Рис. 5. Определение мольного отношения фторотанталат-аниона к катиону красителя; ... — А I, ooo — А II, xxx — ТГ методом прямой линии (при $n=1$ функция прямолинейна).

* Концентрация постороннего иона..

** [TaF₆⁻]= $5,52 \cdot 10^{-6}$ М.

*** [TaF₆⁻]= $1,38 \cdot 10^{-6}$ М.

Результаты, полученные различными методами, однозначны. Фторидный комплексный анион тантала [TaF₆⁻] взаимодействует с вышеперечисленными тиазиновыми красителями в мольном отношении 1 : 1.

Изучено также влияние посторонних ионов на оптическую плотность танталсодержащего экстракта (см. табл.).

Определению мешает ион йода.

На основании полученных результатов разработан экстракционно-фотометрический метод определения микрограммовых количеств тантала.

ՆՈՐ ՌԵԱԿԿԵՆՏՆԵՐ ՏԱՆՏԱԼԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ս. Ռ. ԲԱՐԵՈՒԴԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է ֆտորատանտալատ անիոնի փոխազդումը թիազինային շարքի ներկանյութեր՝ դիմեթիլթիոնինի (ազուր I), տրիմեթիլթիոնինի (ազուր II) և տոլուիդինային կապույտի հետ:

Առաջացած միացությունները էքստրակտվում են դիբորէթան-տրիբորէ-իլեն և դիբորէթան տետրաբորատի խառնուրդներով, Որոշված է շրային ֆազի օպտիմալ թթվանյության մարզը:

էքստրակտի լուսակլանման առավելագույն օպտիկական խտության ար-ժեքը ազուր I ներկանյութի դեպքում գտնված է 655—660, ազուր II դեպքում՝ 660 և տոլուիդինային կապույտի դեպքում՝ 655—660 նմ ալիքի երկարության մարզում:

Լուսակլանման թվացող մոլային գործակիցները համապատասխանաբար հավասար են $3,6 \cdot 10^4$, $6,2 \cdot 10^4$ և $4,7 \cdot 10^4$:

Հաստատված է, որ ֆտորատանտալատ անիոնը նշված ներկանյութերի կատիոնների հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում 1:1 մոլային հարաբերությամբ:

Հետազոտված է տանտալի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա՝ նրան ուղեկցող իոնների ազդեցությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Павлова, И. А. Блюм, Зав. лаб., 28, 11, 1305 (1962).
2. А. Л. Боровикова, Тр. Каз. НИИ минер. сырья, вып. 6, 196 (1961).
3. И. П. Алимарин, С. В. Макарова, ЖАХ, 19, 90 (1964).
4. С. В. Макарова, И. П. Алимарин, ЖАХ, 19, 847 (1964).
5. Marek Zdaněk, „Pokroky praskmetalurgie“, № 3, 60 (1963).
6. W. Rutkowski, S. Wasowicz, Chem. Analyt. (Polska), 11, № 5, 971 (1966).
7. A. R. Eberle, M. W. Zerner, Analyt. Chem., 39, 662 (1967).
8. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян, ДАН АрмССР, 48, 52 (1969).
9. G. F. Kirkbright, M. D. Mayhew, T. S. West, Analyt. Chem., 40, № 14, 8210 (1968).
10. E. Asmus, Z. anal. Chem., 178, 104 (1960).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921 + 547.333 + 547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXX. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИАНМЕТИЛЬНУЮ ИЛИ
 АМИДМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Т. БАБАЯН, А. А. ГРИГОРЯН, К. П. КИРАМИДЖЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 25 VII 1969

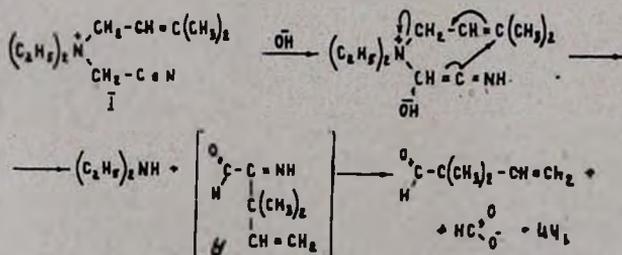
Показано, что цианметильная группа может служить в качестве потенциальной винильной группы в реакции перегруппировки-расщепления. Взаимодействием с по-рошкообразным едким кали аммониевых солей, содержащих группу аллильного типа, получен ряд аминок амидов, образовавшихся в результате перегруппировки Стивенса с инверсией аллильной группы.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие, наряду с группой аллильного типа, потенциальную винильную группу, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки-расщепления [1].

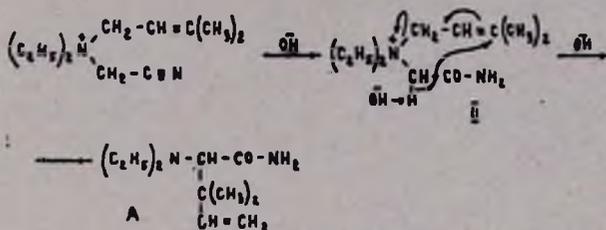
В настоящей работе установлено, что в качестве потенциальной винильной группы в этой реакции может быть применена цианметильная.

Так, щелочное расщепление хлористого диэтил(γ,γ-диметилаллил)-цианметиламмония (I) привело к образованию, наряду с продуктами отщепления, 2,2-диметилбутен-3-оля (19%) и диэтиламина (30%) по схеме:



Из продуктов расщепления соли I было выделено также небольшое количество (5%) высококипящего амина А, являющегося, по данным

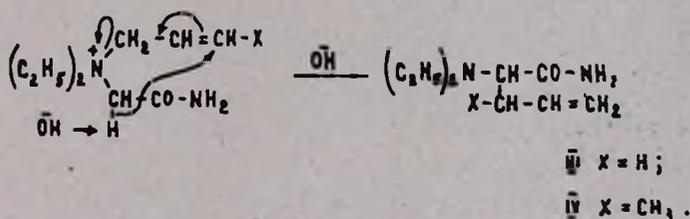
элементарного анализа и ИК спектра, продуктом Стивенсовской перегруппировки по пятичленному циклическому механизму соли II, промежуточно образовавшейся в результате гидролиза соли I:



Наличие незамещенной амидной группировки в А подтверждено превращением в нитрил при перегонке над пятиокисью фосфора.

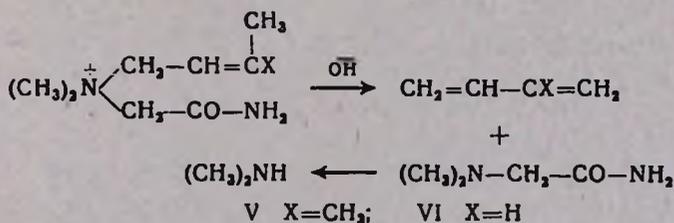
Тот же А примерно с равным выходом был получен при щелочном расщеплении специально синтезированной соли II. Опыты показали, что при проведении расщепления соли II под действием порошкообразного едкого кали в присутствии нескольких капель спирта [2] выход А достигает 76%.

Аналогично, взаимодействием с порошкообразным едким кали солей III и IV были получены соответствующие аминокамиды с выходами 71 и 67%, соответственно:



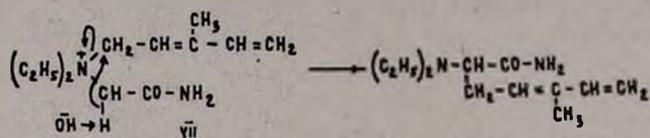
В продуктах расщепления солей II—IV было обнаружено также небольшое количество (6—10%) диэтиламина, образовавшегося, по-видимому, в результате протекания реакции отщепления (в случае солей II и IV) или нуклеофильного замещения (в случае соли III).

При переходе к диметиламмониевым аналогам солей II и IV выход продуктов перегруппировки резко падает и соответственно поднимается выход продуктов отщепления—диметиламина и соответствующего диена.



Исследовалось также взаимодействие с порошкообразным едким кали соли VII, приведшее к образованию продукта перегруппировки, со-

держашего, по данным ИК спектра, сопряженную диеновую группировку. Последнее могло иметь место при протекании реакции по трехчленному механизму.



Экспериментальная часть

Соль I получена прикапыванием к раствору третичного амина эквивалентного количества хлорацетонитрила в эфире при комнатной температуре, соли II—VII—кипячением на водяной бане смеси эквивалентных количеств третичного амина и хлорацетамида в диметилформамиде. Об окончании реакции судили по данным титрования.

Для I найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,12. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 16,39.

Для II найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 15,13; N 12,40. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 15,14; N 11,94.

Для III найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,34; N 13,98. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,19; N 13,55.

Для IV найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 15,85; N 13,09. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 16,09; N 12,69.

Для V найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,50; N 14,48. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,13; N 13,55.

Для VI найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 18,78; N 14,54. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 18,44; N 15,31.

Для VII найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 14,70; N 11,41. $\text{C}_{12}\text{N}_3\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 14,40; N 11,35.

Воднощелочное расщепление хлористого диэтил(γ,γ-диметилаллил)-циаментаммония (I). Смесь 21,6 г (0,1 моля) соли и 16,8 г едкого кали в 50 мл воды нагревалась при температуре 100—110°. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Верхний слой отгона отделен, высушен и перегнан. Получено 2,1 г (30,8%) изопрена с т. кип. 30—40° (680 мм); n_D^{20} 1,4170. Аддукт с малеиновым ангидридом плавится при 69—70° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено также 1,1 г (11,2%) 2,2-диметилбутен-3-аля [3] с т. кип. 96—98°/680 мм; n_D^{20} 1,4062. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и альдегидную группировки (1720 и 3090 cm^{-1}). Семикарбазон, т. пл. 158—159°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 130—131°.

Найдено %: N 20,27. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено %: N 20,14.

Отгонкой воды от солянокислого раствора и осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина получено 2,4 г (8%) 2,4-динитрофенилгидразона 2,2-диметилбутен-3-оля с т. пл. 130—131°. Общий выход 2,2-диметилбутен-3-оля 19,2%. Обратным титрованием солянокислого раствора получено 0,146 моля амина. Подщелочением выделено 2,2 г (30%) диэтиламина с т. пл. оксалата 213° и 1,6 г (11,4%) диметил- γ,γ -диметилаллиламина с т. кип. 68—72°/11 мм; т. пл. пикрата 101°. Твердые производные обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получен также 1 г (5%) амида 3,3-диметил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 147°/5 мм. Найдено % С 66,61; Н 11,32; N 13,82. $C_{11}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 66,66; Н 11,66; N 14,19. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную группу и концевую винильную группировку (1670, 3090 и 3190 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 157°. Найдено %: С 47,77; Н 5,87; N 16,44. $C_{17}H_{25}N_5O_8$. Вычислено %: С 47,77; Н 5,85; N 16,39.

Из остатка в реакционной колбе подкислением, экстрагированием эфиром, удалением эфира и титрованием остатка получено 0,007 моля (7%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы.

Общее описание реакции расщепления под действием порошкообразного едкого кали. К тщательно перемешанной смеси четвертичной аммониевой соли и двойного мольного количества порошкообразного едкого кали добавлялся 1 мл метилового спирта. Затем смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5 часов, после чего экстрагировалась эфиром. Перегонкой эфирного экстракта выделялись образующиеся в реакции аминокамиды, представляющие собой воскообразную массу. В отогнавшемся эфире титрованием определялось количество вторичного амина, который идентифицировался по т. пл. твердого производного. В случае солей V и VI летучие амины улавливались титрованным раствором соляной кислоты и извлекались подщелочением. При расщеплении соли V над солянокислым раствором собрался изопрен, который был перегнан в бензольный раствор малеинового ангидрида. О его количестве судили по аддукту. Образующийся при расщеплении соли VI бутадиеп улавливался в змеевиковом приемнике, охлаждаемом до -50° .

Расщепление хлористого диэтил(γ,γ -диметилаллил)амидометиламиния (II). Из 4,7 г (0,02 моля) соли получено 3 г (75,9%) амида 3,3-диметил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 149°/6 мм (т. пл. пикрата 157°), не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом аминок амида, полученного при щелочном расщеплении соли I.

Преобразование амида 3,3-диметил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты в нитрил. 3,9 г (0,02 моля) аминок амида было тщательно перемешано с 2,8 г пятиоксида фосфора и подвергнуто сухой перегонке в вакууме. При постоянном нагревании реакционной смеси на песочной бане вакуум был постепенно увеличен от 150 до 20 мм остаточного давления. Получено 1,2 г нитрила с т. кип. 60—65°/30 мм. По данным ИК спектра, веще-

ство содержит нитрильную и концевую винильную группировки (2221 и 3090 см^{-1}).

Расщепление хлористого диэтилаллиламидометиламмония (III). Из 22,3 г (0,108 моля) соли получено 13 г (71%) амида 4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 122—128°/8 мм. Найдено %: С 63,52; Н 10,57; N 16,86. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 63,07; Н 10,58; N 16,47. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (1690, 3090 и 3200 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 132—133°. Найдено %: С 45,13; Н 5,62; N 17,70. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: С 45,11; Н 5,53; N 17,54.

Получено также 0,006 моля (5,5%) диэтиламина с т. пл. оксалата 210°. Перегонкой 4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты над пятиокисью фосфора получен нитрил 4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты. По данным ИК спектра, вещество содержит нитрильную и концевую винильную группировки (1645, 2240 и 3090 см^{-1}).

Расщепление хлористого диэтилкротиламидометиламмония (IV) Из 8,8 г (0,04 моля) соли получено 4,9 г (67,1%) амида 3-метил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 140°/6 мм. Найдено %: С 65,23; Н 10,90; N 14,91. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 65,21; Н 10,86; N 15,21. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (3090 и 3210 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 192—193°. Найдено %: С 46,36; Н 5,70; N 16,92. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: С 46,48; Н 5,56; N 16,93. Получено также 0,004 моля (10%) диэтиламина с т. пл. оксалата 212°.

Расщепление хлористого диметил(γ,γ-диметилалил)амидометиламмония (V). Из 10,3 г (0,05 моля) соли получено 1,1 г (12,8%) амида 3,3-диметил-4-диметиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 126—127°/1 мм. Найдено %: С 64,59; Н 8,32; N 16,37. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 63,52; Н 8,58; N 16,47. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (1670, 3090 и 3190 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 160°. Найдено %: N 17,00. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: N 17,29.

Получено также 0,025 моля (71%) диметиламина с т. пл. пикрата 157°, 1,8 г (52,9%) изопрена с т. кип. 30—35° (680 мм) и т. пл. аддукта с малениновым ангидридом 70°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметилкротиламидометиламмония (VI). Из 7,15 г (0,037 моля) соли получено 0,6 г (10,5%) амида 4-метиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 120°/8 мм. Найдено %: С 64,34; Н 6,47; N 17,60. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 64,00; Н 6,66; N 17,94. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (1650, 3090 и 3170 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 161—162°. Найдено %: С 43,37; Н 5,16; N 17,99. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: С 43,68; Н 4,93; N 18,18.

Получено также 0,027 моля (73%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 1,3 г (67,5%) бутадиена, образующего тетрабромид с т. пл. 117°.

не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диэтил(3-метилпентадиен-2,4-ил)амидометиламмония (VII). Из 8,6 г (0,035 моля) соли получено 3,7 г (50,6%) аминоконида с т. кип. 148—150°/5 мм. Найдено %: С 68,55; Н 10,50; N 13,55. $C_{12}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 68,57; Н 10,70; N 13,13. По данным ИК спектра, вещество содержит амидную, концевую, винильную и сопряженную диеновую группировки (1600, 1660, 3090 и 3170 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 163—164°. Найдено %: С 49,12; Н 6,01; N 16,65. $C_{18}H_{25}N_5O_8$. Вычислено %: С 49,20; Н 5,69; N 15,94.

Получено также 0,0028 моля (8%) диэтиламина с т. пл. оксалата 213°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXX. ՑԻԱՆՄԵԹԻՎԱՅԻՆ ԿԱՄ ԱՄԻՄԱՄԵԹԻՎԱՅԻՆ ԿՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԿԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Պ. ՔԻՐԱՄԻՋՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՃԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլային խումբ պարունակող շորորդային ամոնիումային աղերը, որոնք ի վիճակի են ռեակցիայի ընթացքում առաջացնել նաև α, β -չհագեցած խումբ, շրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման, նշված երկու խմբերի հաշվին առաջացնելով կարբոնիլային միացություն:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայում որպես պոտենցիալ α, β -չհագեցած խումբ կարող է հանդես գալ ցիանմեթիլային խումբը:

Ցույց է տրված նաև, որ ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամիդամեթիլամոնիումային աղերը փոշիացրած կծու կալիումի հետ փոխազդելիս առաջացնում են ստիվենսյան վերախմբավորման արգասիք հանդիսացող ամինամիդներ, ընդորո՞ւմ կատարվում է ալիլային խմբի շրջում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. T. Babayan, M. H. Yndjikian, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
2. A. T. Бабалян, М. Г. Инджикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 411 (1957).
3. Adkins, Folkers, J. Am. Chem. Soc., 53, 1423 (1931).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. И. АБРАМЯН и В. Г. ГРИГОРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 13 VIII 1969

Изучен процесс полимеризации ацетилен в присутствии солей никеля в сочетании с триизобутилалюминием. Основным направлением превращения является полимеризация в линейный поливинилен. В определенных условиях имеет место реакция тримеризации ацетилен в бензол. Растворитель играет важную роль: стабилизирует промежуточные неустойчивые соединения никеля и вместе с тем содействует активации ацетилена.

Рис. 6, табл. 2, библиографические ссылки 10.

В последнее время при изучении механизма и кинетики полимеризации различных соединений большое внимание уделяется гомогенным каталитическим системам.

При взаимодействии солей металлов восьмой группы с алкильными соединениями алюминия образуются гомогенные катализаторы стереоспецифической полимеризации диенов [1] и димеризации олефинов [2]. Данные, касающиеся превращения ацетилена на этих катализаторах, отсутствуют. В одном из предыдущих сообщений [3] мы изучали активность растворимой каталитической системы на основе CoCl_2 и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в процессе полимеризации ацетилена.

Настоящая работа посвящена изучению условий образования растворимого каталитического комплекса из NiX_2 и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, его активности, природы промежуточных соединений и некоторых специфических особенностей данного процесса.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты: Ацетилен очищался по известному методу [4]. В двух случаях после сушки очищали его дополнительно вымораживанием в ловушке, охлажденной до -78° . Результаты этих опытов не отличаются от результатов остальных. Растворители были предварительно обработаны обычными методами, высушены и перегнаны. Использовали толуол «сцинтилляционный» без дополнительной очистки. Триизобутилалюминий использовался в виде гептанового раствора с концентрацией 0,38 г/мл. Соли никеля NiCl_2 , NiBr_2 и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ реактивный употреблялись после сушки в вакууме при 80° до постоянного веса. $\text{Ni}(\text{ас. ас.})_2$, $\text{Ni}(\text{Фт. ас. ас.})_2$ и $\text{Ni}(\text{sal. ald})_2$ синтезировались по известному методу

[5], $Ni(\pi\text{-алл.})_2$ — по методу Вилке [6] из аллилмагниихлорида и безводного $NiBr_2$ в эфире при -15° .

Методика проведения опытов. В реакционный сосуд, предварительно продутый инертным газом в течение 20—25 минут, вводились определенные количества растворителя, NiX_2 и раствора триизобутилалюминия. После появления черного цвета продувка продолжалась еще 5 минут, затем инертный газ заменялся ацетиленом. В двух случаях продувка и приготовление катализатора проводились в атмосфере ацетилена. Активность катализатора не отличалась от активности его при обычном приготовлении. По окончании опытов к реакционной массе добавлялся 10%-ный раствор соляной кислоты в изопропиловом спирте и смесь отфильтровывалась. Полимер, оставшийся на фильтре, промывался ацетоном, 10%-ной соляной кислотой в изо-пропиловом спирте, изо-пропиловым спиртом и сушился в вакууме при 60° . Опыты велись в проточной системе; скорость подачи ацетилена во всех случаях составляла 8 л/час.

Анализ газообразных продуктов осуществлялся на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Неподвижная фаза—трикрезилфосфат-диметилфталат, нанесенная на диатомитовый кирпич.

Методика получения промежуточных комплексов. Все операции проводились в атмосфере сухого очищенного азота. Определенные количества $Ni(\text{ас. ас.})_2$ или $NiCl_2$ и α, α' -дипиридила или $P(C_6H_5)_3$ суспендировались в 20 мл толуола. При -15° шприцом вводился гептановый раствор триизобутилалюминия. Получался черный раствор. Смесь выдерживалась 5—10 минут при -10° и постоянном перемешивании, к ней прибавлялся дегазированный циклогексан или петролейный эфир. Сразу выпадало черное, смолоподобное вещество. Растворитель декантировался, черный осадок промывался 3 раза циклогексаном. Изучались ИК спектр, продукты разложения, содержание никеля и активность в процессе полимеризации ацетилена.

Полученные результаты

Изучалось влияние различных факторов на активность катализатора: времени выдерживания с момента приготовления, температуры, природы растворителя, характера аниона при $Ni(II)$, соотношения компонентов катализатора и электронодонорных добавок.

Образование активного катализатора. При прибавлении в инертной атмосфере к толуольному раствору NiX_2 (где $X=Cl^-, Br^-, CH_3COO^-, \text{ас. ас.}^-, Et. \text{ас. ас.}^-$) гептанового раствора триизобутилалюминия уже при 20° образовывалось черное, растворимое в углеводородах, никельорганическое соединение. По мере пропускания ацетилена цвет раствора менялся на темно-красный; при этом наблюдался небольшой тепловой эффект. Через 10—15 минут начиналось выделение черного осадка и раствор медленно чернел.

Активность промежуточного металлоорганического соединения меняется во времени. При стоянии в инертной атмосфере из раствора

никельорганического соединения выделялся черный осадок (Ni). В опытах, результаты которых приведены на рисунке 1, 70 мл толуольного раствора катализатора [$2 \cdot 10^{-2}$ моль NiCl_2 и $6 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$] выдерживалось в инертной атмосфере в течение различных промежутков времени, считая от момента смешения компонентов, затем пропускался ацетилен в течение 3 часов при 20° . Активность катализатора определялась по выходу полимера. Из кривой изменения активности (рис. 1) видно что катализатор обладает наибольшей активностью в момент приготовления. Спустя 10 минут после смешения NiCl_2 с $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ начиналось постепенное снижение активности, причем в случае галоидной соли активность падала более резко (кр. 1).

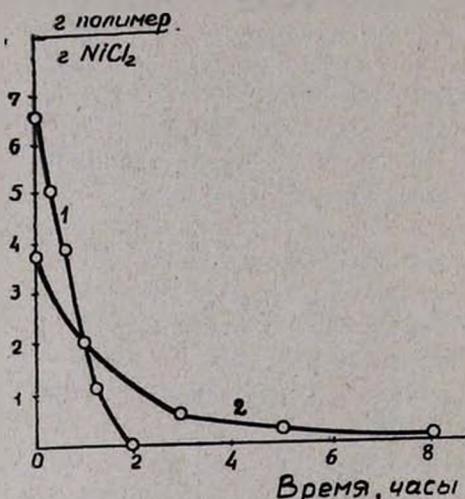


Рис. 1. Изменение активности комплекса во времени. Соотношение $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$ при 20° в 70 мл толуола: 1 — хлористый никель; 2 — ацетилацетонат никеля.

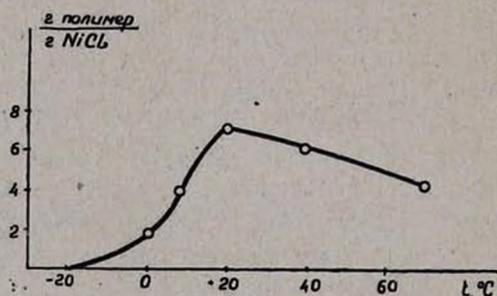


Рис. 2. Влияние температуры приготовления катализатора на выход полиацетилена. Соотношение $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$.

Образование активного катализатора сильно зависит от температуры его приготовления. Черный растворимый комплекс образуется, начиная от 20° и выше (до проверенной температуры 70°). При 0° NiCl_2 частично взаимодействует с триизобутилалюминием, а ниже -20° вообще не замечается взаимодействия компонентов. Опыты, проведенные в толуоле при 20° и соотношении $\text{NiCl}_2 : \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 = 1:3$, показали, что при прочих равных условиях катализатор, полученный при 20° (рис. 2), примерно в 1,5 раза активнее катализатора, полученного при 70° (выход полимера при 20° составляет 6,5 г, а при 70° — 4,5 г).

Влияние растворителя не связывается однозначно ни с размером молекул растворителя, ни с его полярностью. Полимеризация идет, в основном, в ароматических растворителях. В неполярном растворителе — бензоле — характер полимеризации таков, как в толуоле и хлорбензоле. Лучшим растворителем является толуол. Бензол занимает

промежуточное положение между толуолом и хлорбензолом. В таких растворителях, как тетрагидрофуран (ТГФ) и диоксан, не происходит образования комплекса. В диметилформамиде, гептане и циклогексане комплекс хотя и образуется, но превращения ацетилен не наблюдается—выход полимера практически равен нулю (табл. 1).

Таблица 1

Образование активного комплекса при 20° $Al(изо-C_4H_9)_3 : NiCl_2 = 3 : 1$
в 70 мл растворителя в течение 3 часов

Растворитель	+ образуется — не образуются комплекс	Цвет раствора до и после пропускания ацетилен		Выход полимера, г/г $NiCl_2$
		до	после	
Гептан	+	черный	темно-красный	следы
Циклогексан	+	"	"	"
ДМФА	+	"	"	"
Диоксан	—	желтый	желтый	—
ТГФ	—	"	"	—
Пиридин	+	черный	черный	—
Бензол	+	"	темно-красный	2,30
Хлорбензол	+	"	"	1,16
Этилбензол	+	"	"	1,40
трет-Бутилбензол	+	"	"	0,90
Толуол	+	"	"	6,50
о-Ксилол	+	"	"	1,50
м-Ксилол	+	"	"	4,20

Немалое влияние на процесс полимеризации ацетилен в присутствии катализатора $Al(изо-C_4H_9)_3 : NiX_2$ оказывает характер аниона—X. Результаты опытов по изучению влияния аниона приведены в таблице 2, из которой видно, что наилучшими компонентами в этом случае являются галоидные соли никеля. Выход полимера снижается по мере перехода от галоидных солей к внутримолекулярным комплексам никеля.

В дальнейшем кинетические исследования процесса полимеризации проводились в присутствии катализатора, приготовленного из $NiCl_2$ и триизобутилалюминия при 20°.

Данные, приведенные на рисунке 3, показывают, что оптимальное время полимеризации — 3 часа; выход полимера при этом — 6,5 г/г соли. В случае увеличения продолжительности полимеризации выход полимера, как видно на графике, снижается. Подобный ход кривой зависимости выхода полимера от времени, причина которого нам пока не совсем ясна, наблюдался и в случае каталитической системы $CoCl_2 : Al(изо-C_4H_9)_3$ [3].

Оптимальной температурой полимеризации является 20°. При —70°, как видно из рисунка 4, выход полимера практически равняется нулю.

Мольное соотношение компонентов катализатора $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ и NiCl_2 , как и следовало ожидать, имеет существенное значение. В опытах, результаты которых приведены на рисунке 5, количество соли никеля оставалось постоянным ($2 \cdot 10^{-3}$ моль), варьировалось количество $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$. При анализе газообразных продуктов, выходящих из реактора, наряду с полимером, образуется и бензол, количество которого зависит от соотношения компонентов катализатора (см. рис. 6). С ростом соотношения $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ и NiCl_2 растет количество бензола.

Таблица 2

Образование полимера ацетилена в присутствии катализатора, приготовленного из различных солей никеля и триизобутилалюминия, $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiX}_2 = 3:1$, в 70 мл толуола при 20°

Соль никеля	Выход полимера, г/г соли
NiCl_2	6,5
NiBr_2	4,0
$\text{Ni}(\text{ас.})_2$	3,6
$\text{Ni}(\text{ас. ас.})_2$	2,7
$\text{Ni}(\text{Et. ас. ас.})_2$	1,4
$\text{Ni}(\text{Sal. ald.})_2$	1,4

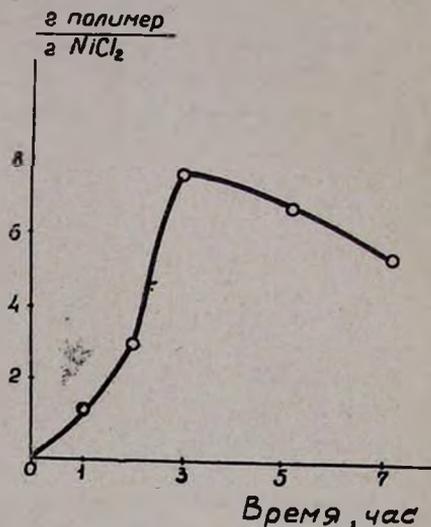


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени процесса полимеризации. Соотношение $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$ при 20° в 70 мл толуола.

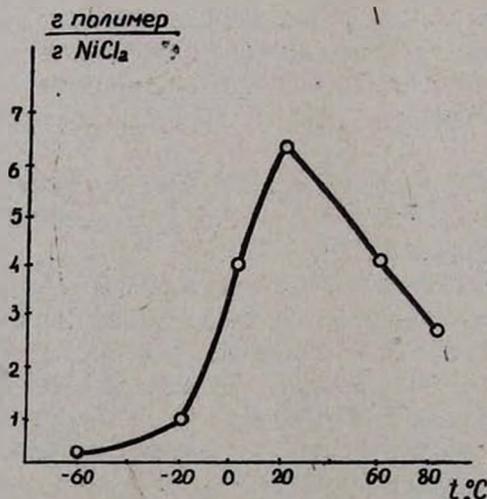


Рис. 4. Влияние температуры процесса полимеризации на выход полиацетилена. Соотношение $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$ в течение 3 часов в 70 мл растворителя.

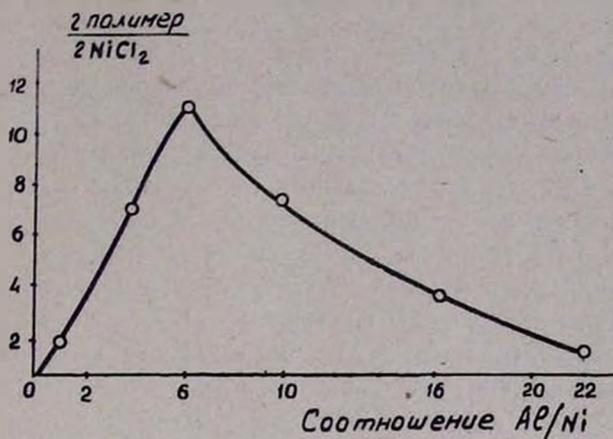


Рис. 5. Зависимость выхода полимера от соотношения компонентов катализатора. При 20° в течение 3 часов в 70 мл толуола.

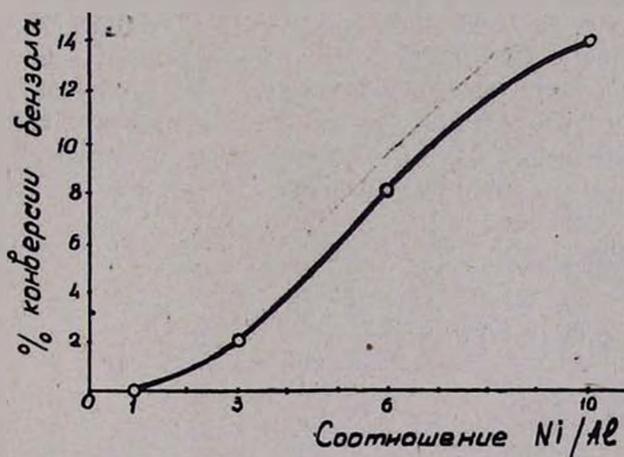


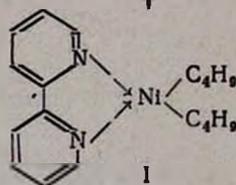
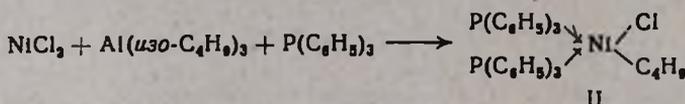
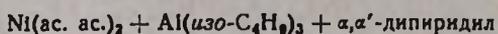
Рис. 6. Зависимость конверсии бензола от соотношения компонентов катализатора. При 20° в течение 3 часов в 70 мл растворителя.

Весьма интересно влияние электродонорных добавок на процесс полимеризации. При прибавлении к черному толуольному раствору катализатора пиридина (в мол. соотношении Ni : C₅H₅N = 1) или P(C₆H₅)₃ выход полимера снижался. Процесс полностью ингибировался при повышении соотношения электродоноров (ЭДП) к соли никеля до трех для P(C₆H₅)₃ и 10 в случае пиридина. В гептане процесс полимеризации не протекал (табл. 1). При прибавлении к гептановому раствору комплекса лиганда, способного к π-координации с металлом, в частности толуола (в соотношении 1:1), характер полимеризации таков, как в толуоле.

Обсуждение результатов

Изменение цвета раствора комплекса $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3 : NiX_2$ после пропускания ацетилен, а также небольшой тепловой эффект, наблюдаемый при этом, указывают на то, что ацетилен вносит определенное изменение в состав первоначального комплекса, причем процесс превращения ацетилен имеет место только в тех случаях, когда замечается изменение цвета комплекса после пропускания ацетилен. Таким образом, активным катализатором полимеризации является не продукт взаимодействия NiX_2 с $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$, а соединение ацетилен с этим продуктом. Роль $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$, очевидно сводится к алкилированию и частичному восстановлению $Ni(II)$, в результате чего могут образоваться соединения $XNiR$ и R_2Ni и, возможно, их комплексы с алюминийорганическим соединением. Образование этих соединений в растворе доказано [7], но они недостаточно стабильны, чтобы их выделить в чистом виде; они быстро разлагаются до металлического никеля, о чем говорит и выпадение из раствора при его стоянии черного осадка. Кроме того, активность катализатора меняется во времени. О термической нестабильности говорит зависимость активности от температуры.

Применением стабилизирующих лигандов— $P(C_6H_5)_3$ и α, α' -дипиридила нами были выделены промежуточные никельорганические соединения, образующиеся при взаимодействии $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$ с ацетилацетонатом никеля или с $NiCl_2$. Их получение, свойства и идентификация будут описаны в другом сообщении.



Толуольные растворы этих соединений имеют черный цвет. При пропускании ацетилен раствор приобретает характерный темно-красный цвет и начинает выделяться полимер, хотя выход его значительно (десятикратно) меньше, чем в случае $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3 : NiCl_2$.

Процесс превращения ацетилен на L_2NiR_2 I и L_2NiRCl , II, где R — $\text{изо-}C_4H_9$ протекает по-разному. Соединение L_2NiRCl , без сомнения, устойчивее, чем L_2NiR_2 , поскольку Cl^- будучи сильным электроноакцептором, повышает $+\delta$ на атоме металла и вместе с тем связь $Me-C$ приобретает частично ионный характер. Если принять, что полимеризация протекает путем внедрения первоначально π -комплексно связанной

молекулы ацетилена (при этом никель имеет электронную конфигурацию криптона) по связи Ni—C с переходом его в δ -металлоорганическое соединение, то полярность связи не может иметь решающего значения. Ее влияние проявляется лишь в стабилизации промежуточного никельорганического соединения. Процесс полимеризации, в основном, определяется характером взаимодействия центрального атома с молекулой ацетилена. Для малополярных превращений ацетилена (полимеризация, циклоолигомеризация и т. д.) влияние дативного взаимодействия является определяющим фактором активации ацетилена [8].

В комплексах I и II L — молекулы $P(C_6H_5)_2$ или α, α' -дипиридила. В отсутствие специальных комплексообразователей роль L выполняют молекулы растворителя. Как видно из таблицы 1, эффективными при полимеризации ацетилена являются растворители с ярко выраженными π -донорными свойствами, способные к π -координации с атомом металла. Специфическая сольватация приводит к заполнению d-орбит никеля и увеличивает подвижность d-электронов. В результате повышается «дативность» металла — его способность вступать в дативное взаимодействие с молекулой ацетилена, и эффективное разрыхление всей его молекулы. Лиганды δ -донорного типа снижают активность катализатора, вступая, с одной стороны, в комплексообразование с молекулой алюминийалкила, с другой — координируясь с никельорганическими соединениями, могут образовать неактивный неорганический комплекс.

Как указывалось выше, при соизмеримых соотношениях $Al(C_4H_9)_3$ и NiX_2 доминирует процесс полимеризации с образованием черного, не растворимого в обычных растворителях и минеральных кислотах, порошка, ИК спектр которого аналогичен спектрам других поливиниленов (слабое поглощение в области 1600 и 1010 cm^{-1}) [10].

При больших соотношениях компонентов катализатора (>6), по-видимому, восстановление никеля быстро доходит до низковалентного состояния и начинает преобладать процесс тримеризации ацетилена в бензол. Эти предположения подтверждают опыты, проведенные на бис- π -аллилникеле, способном служить хорошей моделью для соединений Ni [1].

По мере пропускания ацетилена в желтый толуольный раствор (π -алл.) никеля цвет раствора переходит в красный, затем темнеет и через 10 минут переходит в черный. Продуктами реакции в проверенном интервале температур (от 20 до -70°) являются полимер ацетилена и его циклический тример — бензол. Не исключено, что образование бензола происходит по координационно-циклическому механизму, поскольку производные бензола с алкильной группой не были обнаружены. Признаком образования тримера ацетилена по механизму роста по связи Me—C, как известно, является выделение производных бензола с алкильной группой, взятой от катализатора [9].

ՆԻԿԵԼՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Գ. Ա ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱՐԲԱԶՄՅԱՆ և Վ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոդվածը նվիրված է NiX_2 -ից և $Al(իզո-C_4H_9)_3$ -ից լուծելի կատալիտիկ կոմպլեքսի ստացման ռառամնասիրությանը, նրա ակտիվությանը ացետիլենի պոլիմերացման ժամանակ և այդ պրոցեսի մի քանի առանձնահատկություններին:

Ռառամնասիրված են տարբեր ֆակտորների՝ ջերմաստիճանի, լուծիչների, անիոնի (X) բնույթի, կատալիզատորների կոմպոնենտների հարաբերության, տարբեր էլեկտրոդոնորների ավելացման ազդեցությունը կատալիզատորի ակտիվության վրա:

Հաստատված է, որ $NiX_2Al(իզո-C_4H_9)_3$ կատալիզատորի ներկայությամբ, ացետիլենի փոխարկման հիմնական ուղղությունը հանդիսանում է պոլիմերիզացիան՝ գծային պոլիվինիլենի առաջացումը:

Որոշակի պայմաններում ընթանում է տրիմերման ռեակցիան՝ բենզոլի առաջացումը: Ացետիլենի փոխարկման պրոցեսում մեծ դեր է խաղում լուծիչը՝ կայունացնում է միջանկյալ անկայուն Ni-ի միացությունը և դրա հետ միասին նպաստում է ացետիլենի ակտիվացմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Долгопоск, Е. Н. Корпачева, Е. К. Хренников, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН СССР, 135, 847 (1960).
2. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, А. И. Лещева, ДАН СССР, 172, 111 (1967)
3. Գ. Ա. Կուխաճյան, Ջ. Ի. Աբրամյան, Մ. Մ. Գրիգորյան, Высокомол. соед., 10А, 2012 (1968).
4. Գ. Ա. Կուխաճյան, Ո. Փ. Ոսկոյան, Ի. Մ. Րոստոյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Арм. хим. ж., 19, 747 (1966).
5. F. M. Ebel, T. I. Rihan, M. A. Hassanein, Ind. J. Chem., 4, 451 (1966).
6. G. Wilke, B. Bogdanovic, Angew. Chem., 73, 756 (1961).
7. Գ. Ըյայս, Химия металлорганических соединений, Изд-во „Мир“, Москва, 1964, стр. 503.
8. Ի. Ի. Մուսսև, Проблемы кинетики и катализа, XII, 36 (1968), Москва, Изд-во „Наука“.
9. S. Ikeda, A. Yamaki, J. Polymer. Sci., B-4, 605 (1966).
10. С. Камбара, М. Хатоно, Н. Сэра, К. Мураи, Хим. и тех. полимеров, 1, 91 (1963).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ
 ЗАМЕЩЕННЫХ УКСУСНЫХ КИСЛОТ

XXX. γ -ДИЭТИЛАМИНОПРОПИЛОВЫЕ ЭФИРЫ
 α -АЛКОКСИФЕНИЛЦИКЛОГЕКСИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ*

О. Л. МНДЖОЯН и Э. Р. БАГДАСАРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 VIII 1969

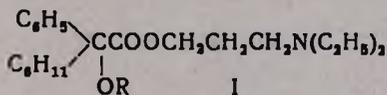
Взаимодействием γ -диэтиламинопропилхлорида и α -окси-или алкоксифенилциклогексилуксусных кислот получены аминоэфиры, обладающие холинолитическим действием. Наиболее выраженным центральным холинолитическим действием обладает производное α -пропоксифенилциклогексилуксусной кислоты.

Табл. 5, библиограф. ссылок 13.

Из ряда аминоалкиловых эфиров арилциклоалкил- и дициклоалкилгликолевых кислот наиболее известными являются эфиры фенилциклогексилгликолевой кислоты [1,6], а также некоторые их четвертичные соли.

По имеющимся данным [2], β -диэтиламиноэтиловый эфир фенилциклогексильной кислоты обладает чрезвычайно сильными атропиноподобными, в частности спазмолитическими, свойствами. Бромметилат этого эфира под названием «Антренпл» вошел в медицинскую практику как заменитель атропина [7]. Была также установлена высокая холинолитическая активность γ -диэтиламинопропиловых эфиров α -алкоксидифенилуксусных кислот [8], из числа которых был предложен для клинической практики препарат «эпенал» — гидрохлорид диэтиламинопропилового эфира α -этоксидифенилуксусной кислоты.

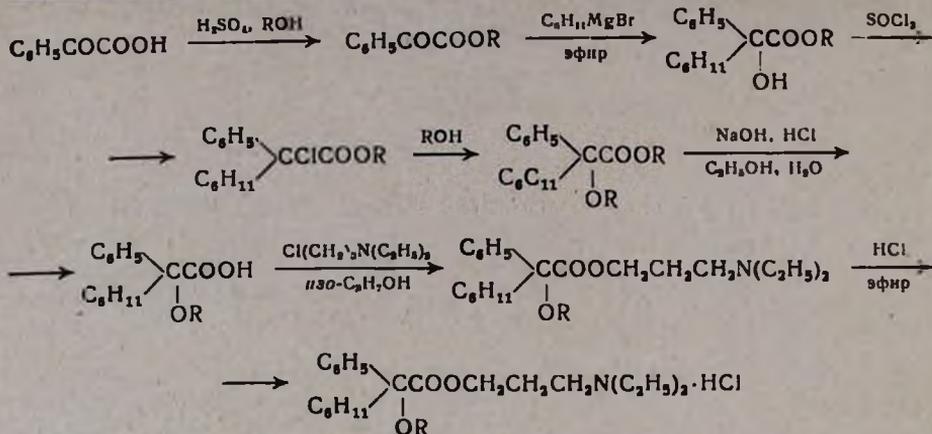
Учитывая вышеизложенное, с целью изучения влияния замены одного бензольного кольца циклогексильным осуществлен синтез γ -диэтиламинопропиловых эфиров кислот I:



R = CH₃ — C₇H₁₅, а также *изо*-C₂H₅ — *изо*-C₅H₁₁

Синтез этих соединений осуществлен взаимодействием диэтиламинопропилхлорида и соответствующих α -алкоксифенилциклогексилуксусных кислот в среде абсолютного изопропилового спирта по нижеприведенной схеме:

* Сообщение XXVI, 13



Окисление ацетофенона [9] или миндальной кислоты [10] в бензоилмуравьиную кислоту и этерификацию последней производили по имеющимся прописям. Реакцией алкиловых эфиров бензоилмуравьиной кислоты с циклогексилмагнийбромидом получены соответствующие эфиры фенилциклогексилгликолевой кислоты [11]. Замена гидроксила проводилась хлористым тиоилом. При перегонке полученных хлорэфиров с большими алкиловыми радикалами происходит разложение, поэтому для взаимодействия со спиртами они использовались после отгонки избытка хлористого тионила.

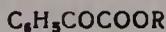
Хлористоводородные соли аминоэфиров подвергались фармакологическому исследованию Власенко [12]. В отличие от хлористоводородных солей γ -диэтиламинопропиловых эфиров α -алкоксидифенилуксусных кислот, эти соединения проявляют сильно выраженное мускаринолитическое действие как периферического, так и центрального характера. Наиболее активными соединениями являются производные α -метокси- и α -пропоксифенилциклогексилуксусных кислот, в то время как у соответствующего производного α -метоксидифенилуксусной кислоты отмечается полное отсутствие подобной активности.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1—5.

Экспериментальная часть

Алкиловые эфиры бензоилмуравьиной кислоты. Смесь 0,4 моля бензоилмуравьиной кислоты, 200 мл соответствующего алканола и 20 мл серной кислоты ($d=1,84$) нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 часов. Затем отгоняют избыток алканола при пониженном давлении, остаток сливают на 50 г льда и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт встряхивают с 50%-ным раствором углекислого калия, затем с водой и высушивают над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	80,1	110—112,3*	C ₉ H ₉ O ₃	1,1561	1,5291	42,20	41,83	65,60	65,84	4,36	4,87
C ₂ H ₅	85,0	116—119,4**	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	1,1185	1,5181	48,28	46,44	67,67	67,41	5,73	5,61
C ₃ H ₇	63,6	125—135/5*	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	1,0866	1,5125	53,05	51,06	68,43	68,75	5,98	6,25
C ₄ H ₉	82,3	132—138/5	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	1,0636	1,5082	57,75	55,68	70,09	69,81	6,84	6,79
C ₅ H ₁₁	70,4	138—145/5*	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	1,0480	1,5010	61,93	60,30	71,10	70,90	7,60	7,27
C ₆ H ₁₃	55,5	155—165/5	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	1,0301	1,5002	64,80	64,91	71,33	71,79	7,96	7,69
C ₇ H ₁₅	43,3	165—175/5	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	1,0261	1,4976	70,80	69,52	72,60	72,58	8,23	8,06
изо-C ₃ H ₇	68,4	125—128/5	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	1,0588	1,5142	50,44	51,06	68,39	68,75	6,52	6,25
изо-C ₄ H ₉	90,6	128—132/4*	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	1,0557	1,5048	57,08	55,68	69,73	69,81	6,69	6,79
изо-C ₅ H ₁₁	50,3	150—160/5*	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	1,0415	1,5042	62,65	60,30	70,67	70,90	7,70	7,27

* P. Claeson, Ber., 12, 629 (1879).

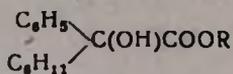
** P. Б. Б. Корсон, Р. А. Додж, С. А. Гаррис, Р. К. Хазен, Синт. орг. преп. Сб. 1, Москва, 1949, стр. 537.

Алкиловые эфиры α-фенилциклогексилгликолевой кислоты. К охлажденному льдом магниорганическому соединению из 3,5 г (0,143 г-ат) магния, 26,0 г (0,16 моля) циклогексилбромиды и 100 мл абсолютного эфира прибавляют постепенно 0,13 моля алкилового эфира бензоилмуравьиной кислоты в 100 мл абсолютного эфира; перемешивают 30 минут при комнатной температуре, а затем при 45°. Смесь охлаждают льдом и солью, добавляют 60 мл 10%-ной соляной кислоты, перемешивают при 45° в течение 1 часа, охлаждают, отделяют верхний слой, остаток экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Алкиловые эфиры α-алкоксифенилциклогексилуксусных кислот. Смесь 0,30 моля алкилового эфира фенилциклогексилгликолевой кислоты и 22 мл (0,3 моля) хлористого тионила оставляют в течение ночи при комнатной температуре, затем нагревают на кипящей водяной бане 4 часа, отгоняют избыток хлористого тионила с помощью абсолютного бензола, а к остатку прибавляют 40 мл соответствующего спирта, кипятят в течение 12—15 часов, отгоняют избыток спирта, остаток обрабатывают 5%-ным раствором углекислого калия, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

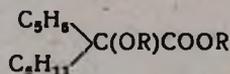
α-Алкоксифенилциклогексилуксусные кислоты. Смесь 0,04 моля алкилового эфира α-алкоксифенилциклогексилуксусной кислоты, 2 г (0,05 моля) едкого натра, 10 мл воды и 10 мл этилового спирта кипятят 12—15 часов. После обычной обработки и подкисления 18%-ной соляной кисло-

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	45,3	140—148/3	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	1,1071	1,5293	69,21	68,85	72,92	72,58	7,71	8,06
C ₂ H ₅	58,0	155—158/1	C ₁₇ H ₂₂ O ₃	1,0854	1,5179	73,23	73,47	73,17	73,28	8,69	8,39
C ₃ H ₇	69,6	160—175/5	C ₁₉ H ₂₄ O ₃	1,0611	1,5118	78,77	78,08	73,76	73,91	8,71	8,69
C ₄ H ₉	71,0	175—185/5	C ₂₁ H ₂₆ O ₃	1,0429	1,5140	83,83	82,70	74,72	74,48	9,10	8,96
C ₅ H ₁₁	44,6	170—175/1	C ₂₃ H ₂₈ O ₃	1,0334	1,5138	88,66	87,32	74,86	75,00	9,36	9,21
C ₆ H ₁₃	60,2	190—200/7	C ₂₅ H ₃₀ O ₃	1,0274	1,5095	92,63	91,92	75,54	75,45	9,36	9,43
C ₇ H ₁₅	70,8	190—200/5	C ₂₇ H ₃₂ O ₃	1,0214	1,5040	96,38	96,56	75,59	75,90	9,40	9,63
изо-C ₃ H ₇	55,2	145—152/2	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	1,0572	1,5110	78,32	78,08	73,75	73,91	8,38	8,69
изо-C ₄ H ₉	60,0	160—170/4	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	1,0392	1,5104	83,63	82,70	74,19	74,48	8,75	8,96
изо-C ₅ H ₁₁	58,7	165—180/5	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	1,0381	1,5173	88,89	87,32	75,49	75,00	9,27	9,21

Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	72,6	150—160/5	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	1,1251	1,5320	72,41	73,58	73,17	73,28	8,12	8,39
C ₂ H ₅	83,3	140—145/1	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	1,0695	1,5243	83,12	82,82	74,45	74,48	8,75	8,96
C ₃ H ₇	66,4	165—175/3	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	1,0588	1,5142	90,44	92,06	75,45	75,47	9,56	9,43
C ₄ H ₉	58,9	165—175/2	C ₂₂ H ₂₈ O ₃	1,0498	1,5159	99,68	101,29	76,62	76,30	9,64	9,82
C ₅ H ₁₁	60,0	160—170/3	C ₂₄ H ₃₀ O ₃	1,0311	1,5202	110,47	110,52	76,63	77,00	10,12	10,16
C ₆ H ₁₃	41,8	175—185/1	C ₂₆ H ₃₂ O ₃	0,9738	1,5028	120,39	119,76	77,95	77,61	10,08	10,44
C ₇ H ₁₅	31,0	185—200/2	C ₂₈ H ₃₄ O ₃	0,9588	1,5019	129,34	129,00	78,09	78,13	10,28	10,69
изо-C ₃ H ₇	55,2	147—152/1	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	1,0588	1,5142	90,44	92,06	75,48	75,47	9,24	9,43
изо-C ₄ H ₉	68,0	165—175/5	C ₂₂ H ₂₈ O ₃	1,0463	1,5127	99,97	101,29	76,43	76,30	9,64	9,82
изо-C ₅ H ₁₁	62,0	160—170/2	C ₂₄ H ₃₀ O ₃	1,0489	1,5773	108,06	110,52	77,11	77,00	9,96	10,16

той экстрагируют эфиром, очищают углем, сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель. Полученные кристаллы перекристаллизовывают из петролейного эфира (табл. 4).

γ-Диэтиламинопропиловые эфиры α-алкоксифенилциклогексилуксусных кислот. Смесь 0,01 моля α-алкоксифенилциклогексилуксусной

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				С		Н	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	96,0	149—150	C ₁₄ H ₁₈ O ₃	71,53	71,79	8,05	7,69
CH ₃	82,6	150—154	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	72,42	72,58	7,94	8,06
C ₂ H ₅	65,3	148—150	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	73,10	73,28	8,05	8,39
C ₃ H ₇	70,4	162—164	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	73,85	73,91	8,36	8,69
C ₄ H ₉	93,9	142—144	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	74,70	74,48	9,15	8,96
C ₅ H ₁₁	83,0	**	C ₁₉ H ₂₈ O ₃	74,86	75,00	9,36	9,21
изо-C ₃ H ₇	80,5	145—147	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	74,09	73,91	8,56	8,69
изо-C ₄ H ₉	85,4	118—120*	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	74,31	74,48	9,26	8,96
изо-C ₅ H ₁₁	82,3	**	C ₁₉ H ₂₈ O ₃	75,40	75,00	8,90	9,21
C ₆ H ₁₃	71,7	140—142	C ₂₀ H ₃₀ O ₃	75,50	75,47	9,10	9,43
C ₇ H ₁₅	79,4	100—102	C ₂₁ H ₃₂ O ₃	76,20	75,90	9,20	9,63

* Смягчается при 110°.

** Кашицеобразная.

кислоты, 3 г (0,02 моля) γ-диэтиламинопропилхлорида и 30 мл абсолютного изопропилового спирта кипятят при 120° в течение 12—15 часов, отгоняют изопропиловый спирт, остаток обрабатывают карбонатом калия, экстрагируют эфиром, сушат карбонатом натрия и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме (табл. 5).

Полученные при взаимодействии аминоэфиров с эфирным раствором хлористого водорода гидрохлориды подвергались перекристаллизации из сухого ацетона.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXX. α-ԱԼԿՈՔՍԻՅՆԵԻՏԻԿԼՈՇԵՔՍԻԹՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ γ-ԴԻԷԻԼԱՄԻՆԱՊՐՈՊԻԼԱՑԻԼԷՍԻԼԻԴՆԵՐ

2. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ Ե. Բ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

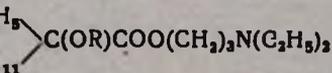
Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկատի ունենալով, որ տեղակալված քացախաթթուների ամինաէսթերների շարքում բնիզոլի օդակը ցիկլոհեքսիլով փոխարինելը հաճախ փոխում է նրանց ֆարմակոլոգիական հատկությունները ինչպես նաև α-ալկոքսիդիֆենիլքացա-

C₆H
C₆H

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰
H	67,5	195—198/2	C ₂₁ H ₃₃ NO ₃	1,5104
CH ₃	82,0	200—212/4	C ₂₂ H ₃₅ NO ₃	1,5103
C ₂ H ₅	65,7	175—178/1	C ₂₃ H ₃₇ NO ₃	1,5086
C ₃ H ₇	81,4	198—202/2	C ₂₄ H ₃₉ NO ₃	1,5121
C ₄ H ₉	85,5	202—205/2	C ₂₅ H ₄₁ NO ₃	1,5043
C ₅ H ₁₁	76,0	192—195/2	C ₂₆ H ₄₃ NO ₃	1,5050
C ₆ H ₁₃	45,1	195—198/0,5	C ₂₇ H ₄₅ NO ₃	1,5038
C ₇ H ₁₅	66,3	200—205/0,5	C ₂₈ H ₄₇ NO ₃	1,5117
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	80,3	195—198/3	C ₂₄ H ₃₉ NO ₃	1,5109
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	48,0	200—203/3	C ₂₅ H ₄₁ NO ₃	1,5102
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	51,8	192—196/3	C ₂₆ H ₄₃ NO ₃	1,5135

Таблица 5



п ²⁰ _D	MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. гидро-хлоридов, °С
	найде-но	вычис-лено	С		Н		N		
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
1,0376	100,232	100,614	72,66	72,62	9,41	9,51	4,30	4,69	173—175
1,0365	104,438	105,230	73,11	73,13	9,74	9,69	4,20	3,87	134—136
1,0127	110,313	109,854	73,24	73,60	9,39	9,86	3,60	3,79	155—157
1,0531	113,277	114,466	73,90	74,03	10,19	10,02	3,78	3,59	141—142
1,0332	118,042	119,084	74,28	74,44	9,99	10,17	3,82	3,47	158—160
1,0195	122,652	123,706	74,78	74,82	10,54	10,31	3,68	3,35	76—77
1,9906	128,909	128,324	74,75	75,17	10,10	10,44	3,37	3,24	132—134
1,0136	131,878	132,942	75,40	75,50	10,57	10,56	3,00	3,14	112—114
1,0331	112,864	114,466	73,66	74,03	10,17	10,02	3,43	3,59	138—140
1,0276	118,480	119,084	74,44	74,44	10,25	10,17	3,42	3,47	160—162
1,0228	123,023	123,706	74,69	74,82	10,27	10,31	3,70	3,55	93—95

խաթթունների ամինաէսթերների բարենպաստ ազդեցությունը, դիալկիլամինապրոպիլըրրիդի և համապատասխան փոխարկված քացախաթթունների փոխազդման ճանապարհով սինթեզել ենք α -ալկոքսիֆենիլցիկլոհեքսիլքացախաթթունների γ -դիէթիլամինապրոպիլային էսթերներ:

Ստացված ամինաէսթերների հիդրոլորրիզների ուսումնասիրության տվյալներն ասում են այն մասին, որ նրանք օժտված են խոլինալիտիկ հատկություններով, նրանցից ուժեղագույնը և համեմատաբար քիչ թունավորը α -պրոպոքսիֆենիլցիկլոհեքսիլքացախաթթվի γ -դիէթիլամինապրոպիլային էսթերի հիդրորրիզն է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Hoffman, H. Schellenbery, Helv. Chim. Acta, 30, 292 (1947).
2. L. Buchel, J. Levy, R. Pernot, Compt. rend. Sci. Biol., 142, 58 (1948).
3. Швейц. пат. 98969 и 98970; С 1940, II, 2647.
4. США пат. 2,265,184 (С. А., 36, 1737¹ (1942).
5. T. A. Magee, Dissert. Abstr., 18, 1259 (1958).
6. Яп. пат., 5231, РЖХ, 1958, 74873.
7. A. J. Plummer, W. E. Barret, R. Rutledge, F. F. Jonkman, J. Pharmacol. Exp. Ther., 108, 292 (1953).
8. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 716 (1966).
9. C. Glücksmann, Monatsh., 11, 248 (1890); A. Claus, R. Neukranz, J. Prakt. Chem., 44, (2), 80 (1891).
10. Б. Б. Корсон, Р. А. Додж, С. А. Гаррис и Р. К. Хазен, Синтез орг. препаратов. ИЛ, Москва, 1949, 1, 270, 537—540. P. Claeson, Ber., 12, 629 (1879).
11. J. Büchi, H. Lauener, R. Meyer, R. Lieberherr, Helv. Chim. Acta, 34, 373 (1951).
12. Э. В. Власенко, Биол. ж. Армении, 21, № 2, 34 (1968).
13. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, С. Н. Асратян, Арм. хим. ж., 21, 891 (1968).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

VIII. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ГУАНИДИНЫ КАК ВОЗМОЖНЫЕ ГИПОТЕНЗИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИҚЯН, Р. А. ОГАНЕСЯН и А. С. АДЖИБЕКЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

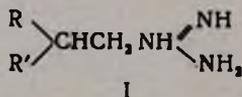
Поступило 6 VI 1969

Взаимодействием бензальдегида и *n*-алкоксибензальдегидов с цианистым натрием и гидрохлоридами морфолина, пиперидина, пирролидина в водной среде получены нитрилы соответствующих дизамещенных уксусных кислот. Последние восстановлены алюмогидридом лития в амины и действием сульфата *S*-метилизотиомочевины переведены в производные гуанидина. Получено 15 замещенных гуанидинов с целью исследования их гипотензивных свойств.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Среди производных гуанидина обращают на себя внимание вещества с выраженными гипотензивными свойствами — епвакар [1], исмелин [2], которые в настоящее время широко применяются против гипертонии.

С целью исследования гипотензивных свойств и в продолжение начатых исследований [3] получены производные гуанидина 1:

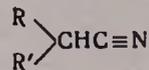


R=C₆H₅; CH₃OC₆H₄, C₂H₅OC₆H₄, C₃H₇OC₆H₄, C₄H₉OC₆H₄;
 R' = морфолил, пиперидил, пирролидил.

Методом Гудсона [4]—взаимодействием бензальдегида и *n*-алкоксибензальдегидов с цианистым натрием и гидрохлоридами морфолина, пиперидина, пирролидина в водной среде, получены нитрилы соответствующих дизамещенных уксусных кислот (табл. 1), которые восстановлены алюмогидридом лития в амины (табл. 2). Последние действием сульфата *S*-метилизотиомочевины переведены в производные гуанидина (табл. 3).

Из нитрилов дизамещенных уксусных кислот в литературе описано *n*-метоксибензилпиперидилпроизводное [5].

Все замещенные гуанидины — кристаллические продукты, хорошо перекристаллизовывающиеся из спирта.



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	OC ₄ H ₉ N	80,2	172—173/3	58—59	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O	71,58	71,26	6,65	6,97	13,50	13,81
C ₆ H ₅	C ₅ H ₁₀ N	81,2	145—147/3	62—63	C ₁₃ H ₁₆ N ₂	77,60	77,94	8,40	8,50	14,20	13,90
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉ N	83,3	138—139/3	68—70	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	77,49	77,37	8,12	7,57	15,07	15,09
CH ₃ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	85,6	188—190/3	75—76	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	67,38	67,22	6,56	6,94	12,19	12,06
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	72,1	189—192/3	85—86	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,58	68,27	7,09	7,37	11,34	11,47
C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	66,4	200—201/3	87—88	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	69,58	69,24	7,51	7,74	10,48	10,76
C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	68,5	208—209/3	88—90	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂	70,36	70,05	8,32	8,08	10,35	10,21
CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	67,4	179—180/3**	75—76	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	72,85	73,01	7,68	7,87	12,44	12,16
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	78,8	187—188/3	84—85	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	73,68	73,73	8,45	8,25	11,29	11,50
C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	81,8	195—196/3	88—89	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O	74,21	74,39	8,65	8,58	11,00	10,83
C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	80,0	202—203/3	89—90	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O	75,02	74,94	8,56	8,88	10,25	10,28
CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	69,9	167—168/3	*	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O	72,38	72,19	7,68	7,45	13,01	12,95
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	78,8	175—176/3	43—44	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	73,25	73,01	8,02	7,87	11,91	12,16
C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	66,6	185—187/3	51—52	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	73,58	73,73	8,55	8,25	11,38	11,50
C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	90,8	193—194/3	61—62	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O	74,55	74,39	8,67	8,58	10,95	10,83

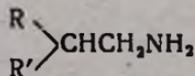
* Отгон — жидкое вещество, n_D^{20} 1,550; d_4^{20} 1,0881; MR_D найдено 63,34, вычислено 61,76.

** Т. пл. 76—78° [5].

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула
C_6H_5	OC_4H_9N	63,7	156—158/3	$C_{12}H_{18}N_2O$
C_6H_5	$C_5H_{10}N$	65,8	145—146/3	$C_{13}H_{20}N_2$
C_6H_5	C_4H_9N	66,2	145—147/2	$C_{12}H_{18}N_2$
$CH_3OC_6H_4$	OC_4H_9N	63,0	186—188/3	$C_{13}H_{20}N_2O_2$
$C_2H_5OC_6H_4$	OC_4H_9N	74,8	190—191/3	$C_{14}H_{22}N_2O_2$
$C_3H_7OC_6H_4$	OC_4H_9N	76,4	193—195/3	$C_{15}H_{24}N_2O_2$
$C_4H_9OC_6H_4$	OC_4H_9N	78,8	197—198/3	$C_{16}H_{26}N_2O_2$
$CH_3OC_6H_4$	$C_5H_{10}N$	77,9	176—177/3	$C_{14}H_{22}N_2O$
$C_2H_5OC_6H_4$	$C_5H_{10}N$	71,4	187—190/3	$C_{15}H_{24}N_2O$
$C_3H_7OC_6H_4$	$C_5H_{10}N$	82,5	194—195/3	$C_{16}H_{26}N_2O$
$C_4H_9OC_6H_4$	$C_5H_{10}N$	81,2	200—202/3	$C_{17}H_{28}N_2O$
$CH_3OC_6H_4$	C_4H_9N	75,0	161—162/3	$C_{13}H_{20}N_2O$
$C_2H_5OC_6H_4$	C_4H_9N	71,7	171—172/3	$C_{14}H_{22}N_2O$
$C_3H_7OC_6H_4$	C_4H_9N	81,0	176—177/3	$C_{15}H_{24}N_2O$
$C_4H_9OC_6H_4$	C_4H_9N	86,3	181—183/3	$C_{16}H_{26}N_2O$

* Отгон кристаллизуется и плавится при 51—52°.

Таблица 2



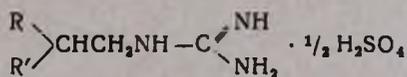
d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з, %					
		найде- но	вычислено	С		Н		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,0789	1,5451	60,47	60,82	69,58	69,86	8,25	8,79	13,81	13,57
1,0188	1,5469	63,59	63,79	76,20	76,42	9,97	9,86	13,25	13,71
1,017	1,5435	59,00	59,17	75,58	75,73	9,12	9,53	14,50	14,7
1,1085	1,5512	68,03	67,08	66,18	66,07	7,96	8,48	12,00	11,89
1,0853	1,5438	72,80	71,69	67,38	67,17	9,25	8,85	11,0	11,18
1,0697	1,5358	77,05	76,31	67,92	68,13	9,00	9,15	10,28	10,59
*	—			69,28	69,03	9,82	9,42	10,21	10,09
1,0514	1,5420	70,14	70,05	72,00	71,76	9,66	9,46	11,94	11,99
1,0399	1,5432	75,30	74,67	72,68	72,54	10,11	9,73	11,56	11,28
1,0255	1,5357	79,74	79,29	73,43	73,23	9,56	9,98	10,67	10,71
1,017	1,530	83,97	83,91	74,14	73,87	10,41	10,20	10,47	10,17
1,0591	1,5419	65,45	65,43	70,51	70,87	9,50	9,15	12,45	12,71
1,0548	1,5420	69,87	70,05	71,82	71,76	9,82	9,46	11,78	11,99
1,0261	1,5365	75,53	74,67	72,78	72,54	10,14	9,73	11,99	11,28
1,0128	1,5301	80,04	79,28	73,58	73,23	9,56	9,98	10,51	10,71

Экспериментальная часть

Нитрилы *фенил-, п-алкоксифенил-, морфолинил-, пиперидил-, пирролидилуксусных кислот*. Получены методом Гудсона — взаимодействием *п-алкоксифенилбензальдегидов* с гидрохлоридами соответствующих гетероциклических аминов и цианистым натрием [4]. После перегонки нитрилы выкристаллизовываются при долгом стоянии (табл. 1).

*β-(Фенил-, п-алкоксифенил-)-β-(морфолино-, пиперидино-, пирролидино)этиламин*ы. К 4,56 г (0,12 моля) алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира медленно при перемешивании приливают раствор 0,1 моля соответствующего нитрила в 100 мл абсолютного эфира. По окончании нагревают на водяной бане 6 часов и по охлаждении, не переставая перемешивать, приливают 40 мл воды и 15 мл 50%-ного раствора едкого натра. Отфильтровывают, промывают осадок на фильтре 200—300 мл абсолютного эфира. Фильтрат высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	OC ₄ H ₉ N	89,9	115—116	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	18,68	18,84	5,27	5,38
C ₆ H ₅	C ₅ H ₁₀ N	87,2	227—228	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ · 1/3 H ₂ SO ₄	19,66	18,93	5,96	5,41
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉ N	85,0	129—130	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ · 1/2 H ₂ SO ₄	19,82	19,98	5,52	5,77
CH ₃ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	73,5	174—175	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ O ₂ · 1/2 H ₂ SO ₄	17,41	17,11	5,00	4,89
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	84,0	135—137 с разлож.	C ₁₅ H ₂₄ N ₄ O ₂ · 1/2 H ₂ SO ₄	16,30	16,40	4,96	4,68
C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	80,0	170—172	C ₁₆ H ₂₆ N ₄ O ₂ · 1/2 H ₂ SO ₄	15,52	15,76	4,42	4,50
C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄	OC ₄ H ₉ N	78,0	149—150 с разлож.	C ₁₇ H ₂₈ N ₄ O ₂ · 1/2 H ₂ SO ₄	15,30	15,16	4,61	4,33
CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	86,7	128—130 с разлож.	C ₁₅ H ₂₄ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	17,47	17,21	5,22	4,91
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	90,1	206—207	C ₁₆ H ₂₆ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	16,43	16,56	4,51	4,71
C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	84,5	214—215	C ₁₇ H ₂₈ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	15,58	15,87	5,00	4,53
C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄	C ₅ H ₁₀ N	90,4	203—205	C ₁₈ H ₃₀ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	15,51	15,24	4,48	4,35
CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	89,5	119—120 с разлож.	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	18,01	17,99	5,40	5,14
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	89,7	138—140	C ₁₅ H ₂₄ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	17,52	17,21	4,78	4,91
C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	88,2	129—130 с разлож.	C ₁₆ H ₂₆ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	16,75	16,56	5,05	4,71
C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄	C ₄ H ₉ N	88,0	125—126	C ₁₇ H ₂₈ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	15,67	15,87	5,00	4,52

β -(Фенил-, *n*-алкоксифенил-)- β -(морфолино, пиперидино, пирролидино)этилгуаниды. К раствору 2,76 г (0,01 моля) сульфата S-метилизотиомочевины в 100 мл 50%-ного этилового спирта приливают 0,021 моля соответствующего амина. Смесь кипятят 5 часов, отгоняют растворитель и остаток тщательно протирают с абсолютным эфиром. Выкристаллизовавшийся продукт перекристаллизовывают из абсолютного спирта (табл. 3).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԵՐ ԱԾԱՆՑՅԱԿՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԳՈՒԱՆԻԴԻՆՆԵՐ՝ ՈՐՊԵՍ ՀՆԱՐԱՎՈՐ ՀԻՊՈԹԵՆՁԻՎ ԵՅՈՒԹԵՐ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ, Ռ. Ա. ՈՂԱՆԵՍՅԱՆ Ե Ա. Ս. ՀԱՋԻԲԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հիպոթենզիվ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզել ենք 15 տեղակալված գուանիդիններ: Բենզալդեհիդի, պ-ալկոքսիբենզալդեհիդների և մորֆոլինի, պիպերիդինի, պիրրոլիդինի քլորհիդրատների ու նատրիումի ցիանիդի փոխազդման միջոցով շրային միջավայրում ստացել ենք համապատասխան երկտեղակալված քաղախաթթուների նիտրիլներ, որոնք վերականգնել ենք մինչև ամիններ:

Տեղակալված գուանիդիններ ստանալու համար վերջիններս ռեակցիայի մեջ ենք մտցրել 5-մեթիլիզոթիոմիդանյութի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. S. Peart, M. T. MacMahon, Brit. Med. J., 1, 398. (1964).
2. Швейц. пат. 342957 [С. А., 55, 2707g (1961)].
3. А. А. Ароян, С. П. Кочарян, А. Е. Есян, Т. Р. Овсепян, А. С. Азарян, Н. Р. Акоюн, Изв. АН АрмССР, 17, 543 (1964); 18, 76 (1965); Арм. хим. ж., 21, 407, 696, 771, 858 (1968); 22, 610 (1969).
4. L. H. Goodson, H. Christopher, J. Am. Chem. Soc., 72, 358 (1950).
5. A. Paul, J. Jansson, J. Am. Chem. Soc., 76, 6192 (1954).

УДК 542.91+547.495.1+547.495.9.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

IX. СИНТЕЗ γ -(4-АЛКОКСИБЕНЗИЛМЕРКАПТО)ПРОПИЛГУНИДИНОВ
 И НЕКОТОРЫХ УРЕТАНОВ

А. А. АРОЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН и П. Р. АКОПЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

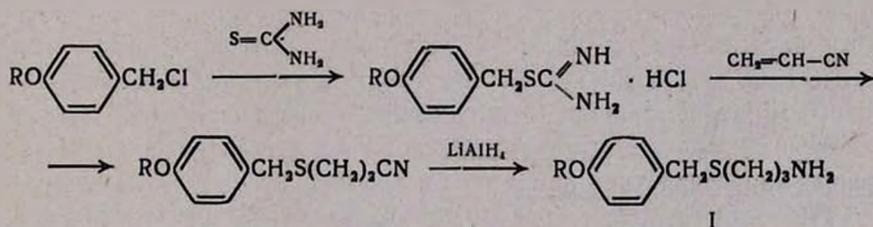
Поступило 6 VI 1969

С целью испытания симпатолитических свойств синтезированы замещенные гуанидины, исходя из γ -(4-алкоксибензилмеркапто)-пропиламиннов и S-метилизотиомочевины. Получен ряд уретанов.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

В ранее начатых исследованиях в области синтеза симпатолитических средств [1, 2] был получен ряд моно- и тризамещенных гуанидинов. В этих синтезах в качестве исходных веществ применялись диамины, содержащие алифатические и гетероциклические радикалы, а также производные меркамина— β -(4-алкоксибензилмеркапто)этиламины [2].

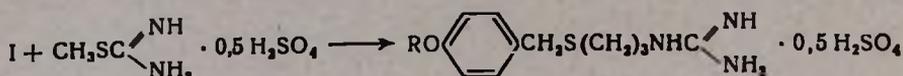
Было интересно получить γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропиламины и проследить изменение симпатолитических свойств полученных из них производных гуанидина в связи с увеличением количества метиленовых групп между азотом гуанидинового остатка и меркапто группой. Синтез γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропиламиннов осуществлялся по схеме:



R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁.

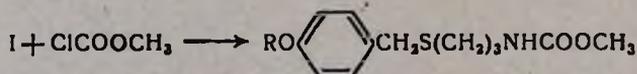
Исходными веществами служили 4-алкоксибензилхлориды, которые были переведены в гидрохлориды S-(4-алкоксибензил)изотиомочевин [3]. Взаимодействием последних с акрилонитрилом получены нитрилы β -(4-алкоксибензилмеркапто)пропионовых кислот. Восстановление нитрилов алюмогидридом лития привело к γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропиламинам. Эти амины быстро карбонизируются на воздухе; поэтому анализировались их гидрохлориды.

Замещенные гуанидины получены, исходя из γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропиламинов и S-метилизотиомочевины. Обычно эту реакцию



проводят в водноспиртовой среде [4]. Нами найдено, что при этом, помимо основного продукта реакции — замещенного гуанидина, получается и значительное количество сульфата исходного амина. Иногда образование последнего происходит почти со скоростью ионной реакции уже при комнатной температуре. Наряду с основной реакцией наблюдается и образование карбоната исходного амина. Наилучшие результаты получаются при нагревании (140—150°) реакционной смеси в среде диметилформамида в атмосфере азота.

γ -(4-Алкоксиметилмеркапто)пропиламины использованы также для получения веществ с возможной противоопухолевой активностью — уретанов [5].



Почти все полученные метиловые эфиры γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропилкарбаминовой кислоты после перегонки кристаллизуются.

Экспериментальная часть

Нитрилы β -(4-алкоксибензилмеркапто)пропионовых кислот. К раствору 0,1 моля гидрохлорида S-(4-алкоксибензил)изотиомочевины в 50 мл этанола при нагревании и перемешивании прикапывают раствор 20 г (0,5 моля) едкого натра в 200 мл 50%-ного этанола. Смесь охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 7,96 г (0,15 моля) акрилонитрила и продолжают перемешивание 2 часа при комнатной температуре и 4 часа при нагревании на водяной бане. Отгоняют этанол, маслянистый слой экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают сернокислым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические характеристики приведены в таблице 1.

γ -(4-Алкоксибензилмеркапто)пропиламины. В трехгорлую колбу помещают 11,4 г (0,3 моля) алюмогидрида лития в 300 мл безводного эфира и при перемешивании из капельной воронки приливают 0,15 моля нитрила β -(4-алкоксибензилмеркапто)пропионовой кислоты в 100 мл безводного эфира. Продолжая перемешивание, реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 20 часов. Образовавшийся комплекс разлагают 40%-ным раствором едкого натра (40 мл). Амин извлекают эфиром. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Гидрохлориды γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропиламинов получены обработкой эфирных растворов аминов насыщенным эфирным

R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула
CH ₃	76,2	174—177/1	—	C ₁₁ H ₁₃ NOS
C ₂ H ₅	78,7	178—180/1	—	C ₁₂ H ₁₅ NOS
C ₃ H ₇	71,9	184—186/1	36—37	C ₁₃ H ₁₇ NOS
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	71,9	182—184/1	49—51	C ₁₃ H ₁₇ NOS
C ₄ H ₉	71,1	193—196/1	—	C ₁₄ H ₁₉ NOS
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	66,1	191—192/1	40—41	C ₁₄ H ₁₉ NOS
C ₅ H ₁₁	52,7	200—202/1	—	C ₁₅ H ₂₁ NOS
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	51,6	197—200/1	—	C ₁₅ H ₂₁ NOS

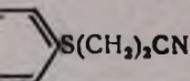
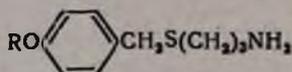


Таблица 1

d_4^{20}	n_D^{20}	$M R_D$		А н а л и з, %			
		найдено	вычислено	N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,1257	1,5648	59,97	58,48	6,92	6,78	15,21	15,45
1,1750	1,5128	64,66	63,10	6,48	6,35	14,17	14,49
—	—	—	—	6,27	5,98	14,00	14,04
—	—	—	—	6,31	5,98	13,78	14,04
1,0647	1,5120	70,28	72,73	5,90	5,64	12,63	12,85
—	—	—	—	5,60	5,64	12,48	12,85
1,0444	1,5378	78,81	77,35	4,98	5,34	12,33	12,16
густое маслообразное вещество				5,21	5,34	11,92	12,16

раствором хлористого водорода. Полученные данные приведены в таблице 2.

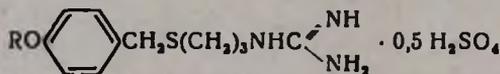
Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл. гидр-хлоридов,	Молекулярная формула	Анализ, %					
					Cl		N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	58,8	143—145/1	148—150	C ₁₁ H ₁₈ CINOS	14,12	14,30	5,36	5,67	13,04	12,93
C ₂ H ₅	57,8	154—156/1	116—118	C ₁₂ H ₂₀ CINOS	13,51	13,53	5,55	5,37	12,56	12,28
C ₃ H ₇	41,1	160—162/1	103—105	C ₁₃ H ₂₂ CINOS	12,77	12,85	5,25	5,09	11,90	11,62
изо-C ₃ H ₇	51,2	159—161/1	163—165	C ₁₃ H ₂₂ CINOS	12,48	12,85	4,82	5,09	11,76	11,62
C ₄ H ₉	78,1	163—165/1	197—198	C ₁₄ H ₂₄ CINOS	11,90	12,23	4,53	4,85	11,35	11,05
изо-C ₄ H ₉	80,2	165—167/1	202—204	C ₁₄ H ₂₄ CINOS	12,12	12,23	4,69	4,85	10,80	11,05
C ₅ H ₁₁	60,0	171—173/1	208—210	C ₁₅ H ₂₆ CINOS	11,35	11,66	4,29	4,63	10,63	10,54
изо-C ₅ H ₁₁	56,2	173—175/1	205—207	C ₁₅ H ₂₆ CINOS	11,44	11,66	4,88	4,63	10,82	10,54

Сульфаты γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропилгуанидинов. Смесь 0,02 моля γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропиламина в 15 мл диметилформамида и 2,78 г (0,02 моля) сульфата S-метилизотиомочевины в 5 мл воды нагревают в течение 12 часов при температуре 140—150°. После отгонки растворителя остаток обрабатывают безводным ацетоном. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 3).

Таблица 3

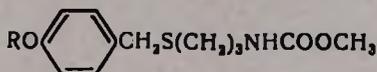


R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	89,4	178—180	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	13,82	13,89	15,73	15,90
C ₂ H ₅	70,0	230—232	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	13,09	13,28	14,96	15,17
C ₃ H ₇	72,3	—*	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	12,58	12,71	14,28	14,55
изо-C ₃ H ₇	71,5	225—227	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	12,60	12,71	14,32	14,55
C ₄ H ₉	61,0	228—230	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	11,87	12,19	13,75	13,96
изо-C ₄ H ₉	62,4	235—237	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	12,07	12,19	13,67	13,96
C ₅ H ₁₁	55,5	253—255	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	11,49	11,72	13,23	13,41
изо-C ₅ H ₁₁	83,8	248—250	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ OS·0,5 H ₂ SO ₄	11,92	11,72	13,06	13,41

* Маслообразное вещество.

Метилловые эфиры γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропилкарбамино-вой кислоты. В трехгорлую колбу помещают 0,01 моля γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропиламина в 10 мл эфира и при перемешивании временно прибавляют раствор 0,95 г (0,01 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 мл эфира и 5,3 мл 30%-ного едкого натра. Перемешивание продолжают при комнатной температуре до исчезновения кристаллического гидрохлорида амина. Эфирный слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром, высушивают над серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	73,1	57—59	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ S	58,11	57,98	7,35	7,10	5,55	5,22
C ₂ H ₅	74,4	33—35	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ S	59,47	59,28	7,64	7,46	5,34	4,96
C ₃ H ₇	74,1	39—41	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ S	60,78	60,55	7,91	7,79	4,86	4,72
изо-C ₃ H ₇	66,5	*	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ S	60,82	60,55	7,84	7,79	4,97	4,72
C ₄ H ₉	77,0	41—43	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ S	61,93	61,67	8,36	8,09	4,24	4,52
изо-C ₄ H ₉	73,8	39—41	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ S	61,45	61,67	8,41	8,09	4,32	4,52
C ₅ H ₁₁	55,3	37—39	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ S	62,58	62,72	8,77	8,36	3,90	4,01
изо-C ₅ H ₁₁	56,8	49—51	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ S	62,96	62,72	8,40	8,36	4,34	4,01

* Т. кип. 193—195°/1 мм, d_4^{20} 1,0902, n_D^{20} 1,5348, M_{RD} найдено 82,86 вычислено 84,96.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳՈՒԱՆԻԳԻՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IX. γ -(4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՄԵՐԿԱՊՏՈ)ՊՐՈՊԻԼԳՈՒԱՆԻԳԻՆՆԵՐԻ Ե ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՐԵՔՍԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Ե Պ. Ռ. ՀԱԿՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հիպոթենզիկ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզել ենք մի շարք γ -(4-ալկոքսիբենզիլմերկապտո)պրոպիլգուանիդիններ՝

S-մեթիլիզոպրոպիլգուանիդինի և γ -(4-ալկոքսիբենզիլմերկապտո)պրոպիլամինների փոխազդմամբ: Վերջիններս ստացված են S-(4-ալկոքսիբենզիլ)-իզոպրոպիլգուանիդինի հիդրոքլորիդների և ալիլամինտրիլի փոխազդման և ստացված նիտրիլները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնելու ճանապարհով:

γ -(4-Ալկոքսիբենզիլմերկապտո)պրոպիլամիններն օգտագործված են նաև մի շարք ուրեթաններ ստանալու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 21, 696 (1968).
2. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 21, 858 (1968).
3. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 63 (1959).
4. M. J. Cozens, R. J. Eden, D. W. Hills, J. Med. Chem., 10, 1006 (1967); Япон. пат., 17, 460 ('66) (1962) [С. А., 66, 1784, 185785 (1967)].
5. Материалы первой всесоюзной конференции по химиотерапии злокачественных опухолей, Рига, 1968 г., стр. 138.

ГИДРАЗИДЫ И ГИДРАЗОНОГИДРАЗИДЫ
 3-ДИАЛКИЛАМИНОМЕТИЛ-4-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ
 КИСЛОТ

А. С. АЗАРЯН, Ш. А. АВЕТЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

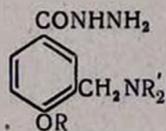
Поступило 6 VI 1969

С целью испытания противотуберкулезных свойств синтезированы гидразиды и гидразидогидразиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензойных кислот.

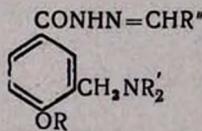
Табл. 3, библиографические ссылки 3.

В последние годы синтезированы гидразиды 4-оксибензойных кислот, проявляющие значительную противотуберкулезную активность [1]. Некоторыми исследователями получены продукты конденсации этих гидразидов с альдегидами и кетонами [2]. В литературе мы не нашли данных о синтезе гидразидов 4-окси- или алкоксибензойных кислот, содержащих в ароматическом цикле также аминные или алкиламинометильные группы. Введение указанных радикалов в структуру гидразидов могло бы придать этим соединениям специфические биологические свойства и позволило бы перейти к растворимым в воде аммониевым солям, биологическое испытание которых значительно легче.

В настоящем сообщении описываются гидразиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензойных кислот I и некоторые гидразидогидразиды структуры II



I

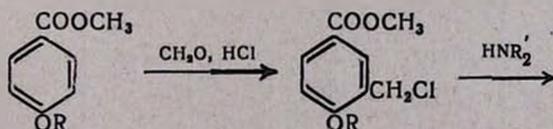


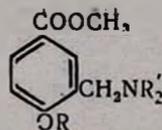
II

I, R=CH₃...C₄H₉; R'=CH₃, C₂H₅.

II, R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇; R'=CH₃, C₂H₅; R''=C₆H₅, 4-CH₂OC₆H₄.

Синтез гидразидов I и гидразидогидразидов II проведен по следующей схеме:

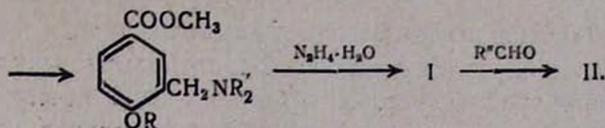




R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3	CH_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	56,5	148—150/1	1,0918	1,5332
CH_3	C_2H_5	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	64,5	135—136/0,5	1,0559	1,5238
C_2H_5	CH_3	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	60,4	160—162/2	1,0552	1,5223
C_2H_5	C_2H_5	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	66,6	152—153/1	1,0426	1,5190
C_3H_7	CH_3	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	62,9	170—172/6	1,0349	1,5176
C_3H_7	C_2H_5	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	74,3	175—176/3	1,0233	1,5071
$\mu\text{30-C}_3\text{H}_7$	CH_3	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	64,2	162—163/2	0,9622	1,4911
$\mu\text{30-C}_3\text{H}_5$	C_2H_5	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	56,7	165—166/1	1,0078	1,5098
C_4H_9	CH_3	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	70,0	160—161/1	1,0225	1,5121
C_4H_9	C_2H_5	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_3$	61,9	180—182/5	1,0008	1,5103
$\mu\text{30-C}_4\text{H}_9$	CH_3	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$	61,2	163—164/1	1,0172	6,5171
$\mu\text{30-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_3$	71,4	171—172/1	1,0143	1,5132

Таблица 1

MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида, °С
найдено	вычислено	С		Н		N		
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
63,49	61,25	65,92	64,10	7,39	7,67	6,31	6,27	156—158
72,12	70,49	65,51	66,90	8,13	8,42	5,35	5,56	160—162
68,62	65,87	65,82	65,79	8,20	8,07	6,08	5,90	118—119
77,25	75,11	68,13	67,89	8,95	8,73	5,56	5,27	136—137
73,55	70,49	67,46	66,90	8,61	8,42	6,04	5,56	155—156
82,07	79,72	69,04	68,78	8,89	9,01	5,41	5,01	125—127
73,66	70,49	67,66	66,90	8,61	8,42	5,34	5,56	122—123
82,80	79,72	68,48	68,78	9,18	9,01	5,21	5,01	115—116
77,88	75,11	67,95	67,89	8,92	8,73	5,57	5,27	123—124
87,72	84,32	70,01	69,59	9,18	9,27	4,94	4,77	120—121
78,94	75,11	67,55	67,89	8,40	8,73	4,93	5,27	—
87,08	84,32	69,90	69,59	9,47	9,27	4,26	4,77	—



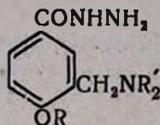
Экспериментальная часть

Метилловые эфиры 4-алкокси-3-хлорметилбензойных кислот получены по описанному ранее способу [3].

Метилловые эфиры 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойных кислот. Смесь 0,05 моля метилового эфира 4-алкокси-3-хлорметилбензойной кислоты и 0,11 моля вторичного амина, растворенного в 40 мл абсолютного бензола, нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. По охлаждении приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго, отделяют бензол, водный слой насыщают поташом, приливают несколько миллилитров 20%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Гидразиды 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойных кислот. Смесь 0,03 моля метилового эфира 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойной кислоты и 2,25 г (0,045 моля) гидрата гидразина кипятят в течение 8—10 часов. Затем отгоняют избыток гидрата гидразина и остаток перегоняют в вакууме. При стоянии гидразиды кристаллизуются. Последние промывают петролевым эфиром (табл. 2).

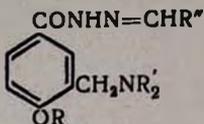
Таблица 2



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Анализ, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂	78,9	густая жидкость	58,98	59,10	7,51	7,67	18,41	18,69	
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₂	83,0	208—209/1	62—63	61,89	62,12	8,52	8,42	16,94	16,72
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₂ H ₁₈ N ₃ O ₂	62,9	200—201/1	78—80	61,11	60,73	8,06	8,07	17,84	17,70
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₂	87,5	195—197/0,5	65—67	62,87	63,36	8,65	8,73	15,50	15,83
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₂	85,7	210—212/2	74—76	62,42	62,12	8,18	8,42	16,92	16,72
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ O ₂	76,1	212—214/1	67—68	64,08	64,48	9,17	9,01	14,90	15,04
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₂	67,5	184—186/0,5	63—65	62,11	62,12	8,61	8,42	16,91	16,72
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ O ₂	71,4	196—198/0,5	59—60	64,20	64,48	8,88	9,01	14,70	15,04
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₂	77,7	214—216/2	73—75	63,59	63,36	9,19	8,73	15,92	15,83
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ O ₂	62,5	195—197/0,5	93—95	65,11	65,49	9,12	9,27	13,98	14,32

4-Алкокси-3-диалкиламинометилбензоилгидразоны альдегидов.
 Смесь 6 ммоль гидразида 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойной кислоты, 6,5 ммоль ароматического альдегида и 30 мл абсолютного метанола кипятят в течение 3 часов. Затем отгоняют метанол, остаток экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают сульфатом натрия и после удаления эфира протирают стеклянной палочкой до начала кристаллизации (табл. 3).

Таблица 3



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	84,7	115—116	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₂	70,51	70,76	7,19	7,42	12,01	12,38
CH ₃	C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	83,4	75—76	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₂	68,47	68,29	7,74	7,36	10,98	11,37
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	64,8	—	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O ₂	68,80	68,90	7,28	7,62	10,65	10,95
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅	68,0	102—103	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₂	70,39	70,76	7,11	7,42	11,98	12,38

**3-ГИБИЛИАУТИНУТИНУТИН-4-АЛКОКСИРЕНДОНСАФФОНТЕНЕРИ
 ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶՈՆԱՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐ**

2. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ծննելով տեղակալված բենզոյաթթուների հիդրազիդների հակապալարախտային ակտիվության վերաբերյալ գրականության տվյալներից սինթեզել ենք 3-դիակիլամինամեթիլ-4-ալկոքսիբենզոյաթթուների հիդրազիդներ և հիդրազոնահիդրազիդներ:

4-Ալկոքսիբենզոյաթթուների մեթիլէսթերների ջրումեթիլմամբ ստացել ենք 4-ալկոքսի-3-ջրումեթիլբենզոյաթթուների մեթիլէսթերներ, որոնց ամինների հետ կոնդենսելով սինթեզել 4-ալկոքսի-3-դիակիլամինամեթիլբենզոյաթթուների մեթիլէսթերներ:

Վերջիններս հիդրազինհիդրատի հետ տաքացնելիս առաջացնում են համապատասխան հիդրազիդներ:

Հիդրազոնահիդրազիդները սինթեզված են ացիլհիդրազիդների և արոմատիկ ալդեհիդների փոխազդմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Claesen, P. Van Dijck, H. Vanderhaeghe*, J. Pharm. Pharmacol., 6, 1278 (1954), [C. A., 48, 775a, b, c, (1954)].
2. *N. P. Vuu-Hoi, N. D. Xuong, N. H. Nam, F. Binon, R. Royer*, J. Chem. Soc., 1953, 1358.
3. *А. А. Ароян*, Изв. АН АрмССР, ХН. 15, 157 (1962).

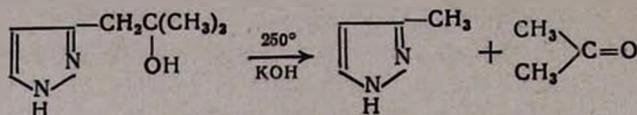
В первой стадии, по-видимому, происходит присоединение гидразина к крайнему углеродному атому тройной связи диацетиленовой системы, аналогично присоединению нуклеофильных агентов к диацетиленовым соединениям [3, 4]. В случае монозамещенных диацетиленов ($R' = H$) происходит присоединение к незамещенной тройной связи. При этом образуется винилацетиленовый гидразин I, который в условиях реакции самопроизвольно циклизуется в неустойчивый гетероцикл II и затем изомеризуется в конечный пиразоловый гетероцикл IV. Возможен и второй вариант превращения промежуточного винилацетиленового гидразина I — путем гидратации последнего в слабощелочной среде с образованием гидразиновинилкетона III, который может легко циклизироваться в соответствующий пиразол IV. По литературным данным [3, 4], при присоединении вторичных аминов к диацетиленам образовавшиеся ацетиленовые енамины чрезвычайно склонны к гидратации тройной связи в щелочной и нейтральной средах, в результате чего образуются диалкиламиновинилкетоны. Однако предпочтение следует отдать первому пути образования пиразоловых циклов, так как внутримолекулярная циклизация винилацетиленового гидразина I представляет собой мономолекулярную реакцию и, кроме того, гидразиновая группировка по отношению к присоединению к тройной связи является более сильным нуклеофильным агентом, чем вода.

Диапазон применения найденной реакции весьма широк: в конденсацию вступают как сам диацетилен, так и его моно- и дизамещенные производные.

Реакция образования пиразолов в зависимости от строения исходного диацетиленового соединения протекает при охлаждении или нагревании до 100° в присутствии или отсутствии растворителя (спирт). Так, например, диацетилен с гидразингидратом реагирует весьма энергично, а без растворителя — иногда со взрывом.

Монозамещенный диацетилен — диметилдиацетиленилкарбинол, взаимодействует непосредственно при смешении с разогреванием. В качестве дизамещенных диацетиленов были использованы дифенилдиацетилен, гексадин-2,4-диол-1,6 и 2,7-диметиллоктадин-3,5-диол-2,7, для конденсации которых с гидразингидратом требуется нагревание до $80-100^\circ$.

Продукты взаимодействия диацетилена и дифенилдиацетилена с гидразингидратом имели константы, совпадающие с известными из литературы для 3(5)-метилпиразола и 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола, соответственно. С целью полной идентификации последний был получен также встречным синтезом — действием гидразингидрата на фенацетилацетофенон. Строение продукта конденсации диметилдиацетиленилкарбинола с гидразингидратом было доказано реакцией щелочного расщепления на 3(5)-метилпиразол и ацетон, которые идентифицировались также в виде кристаллических производных:



На основании изучения УФ спектров пиразолов, полученных конденсацией диацетиленовых соединений с гидразингидратом, подтверждено наличие пиразольного хромофора, характеризующегося тремя максимумами (в этаноле); при этом поглощение почти точно соответствует поглощению пиразолов, полученных реакцией β -дикетонов с гидразином (см. табл.).

УФ спектры некоторых пиразолов

Таблица

Соединение	λ -макс. мик.	ϵ макс.
3,5-Диметилпиразол*	229	4761
	270	5952
	305	500
3(5)-Метилпиразол	227	690
	260	105
	310	35
3(5)-Метилпиразол**	233	3750
	265	11666
	310	1166
3(5)-Фенил-5(3)-(бензилпиразол	226	3928
	265	4652
	305	130
3(5)-(β -Окси- β -метилпропил)пиразол	227	928
	270	671
	305	85
3(5)- α -(Окси- α -метилэтил)-5(3)-(β -Окси- β -метилпропил)пиразол	226	1500
	260	150
	305	40

* Получен из ацетилацетона и гидразина.

** Получен расщеплением 3(β -окси- β -метилпропил)пиразола.

Экспериментальная часть

3(5)-Метилпиразол (IV, $R=R'=H$). В смесь 10 г гидразингидрата и 10 мл метанола при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой медленно пропускали 10 г диацетилена. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 7 часов. После отгонки растворителя и разгонки остатка в вакууме получено 9,7 г (59,5%) 3(5)-метилпиразола в виде бесцветной жидкости с т. кип. 75–76° при 4 мм: n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,0214. Найдено %: N 33,95, 34,00; MR_D 23,37 $C_4H_6N_2$. Вычислено %: N 34,10; MR_D 24,22.

Пикрат плавится при 142° (из воды).

3(5)-Метилпиразол образует комплексные соли: с AgNO_3 , т. пл. 121° (из воды), с HgCl_2 , т. пл. $166\text{--}167^\circ$ (из нонана).

По литературным данным [5], 3(5)-метилпиразол имеет т. кип. 200° при 748 мм ; $n_D^{19,7}$ 1,4941; d_4^{20} 1,0227. Пикрат, т. пл. 142° . Комплекс: с AgNO_3 , т. пл. 121° , с HgCl_2 , т. пл. $165\text{--}168^\circ$.

3(5)-Фенил-5(3)-бензилпиразол (IV, $R=R'=C_6H_5$). Смесь 15 г дифенилдиацетилену, 15 г гидразингидрата и 60 мл этилового спирта нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 10 часов. После отгонки спирта и избытка гидразингидрата в вакууме остаток закристаллизовался. Получено 15,9 г (91,9%) 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола с т. пл. $90\text{--}91^\circ$ (из этанола). Найдено %: N 11,98, 12,00. $C_{16}H_{14}N_2$. Вычислено %: N 11,95.

Гидрохлорид плавится при $149\text{--}151^\circ$. Найдено %: N 10,85, 10,88, $C_{16}H_{15}N_2Cl$. Вычислено %: N 10,34.

3(5)-Фенил-5(3)-бензилпиразол получен также из фенацетилацетофенона [6] и гидразингидрата. Смесь 4 г фенацетилацетофенона и 2,4 г 50%-ного гидразингидрата нагревали при $60\text{--}65^\circ$ в течение 7 часов. Выделенное при этом кристаллическое вещество (т. пл. $90\text{--}91^\circ$) и его гидроклорид (т. пл. $151\text{--}152^\circ$) не дали депрессии при совместном плавлении с пиразолом, полученным из дифенилдиацетилену. По литературным данным, 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразол имеет т. пл. $90,5\text{--}91^\circ$ [7].

3(5)-(β-Окси-β-метилпропил)пиразол (IV, $R=H$, $R'=C(CH_3)_2OH$). Смесь 11,4 г диметилдиацетиленилкарбинола и 14 г 60%-ного гидразингидрата нагревали до 50° ; при этом наблюдалось саморазогревание, сопровождаемое вскипанием реакционной смеси ($110\text{--}120^\circ$) (охлаждение водой). После окончания экзотермической реакции смесь нагревали 3 часа при $90\text{--}100^\circ$. Продукт реакции разгоняли в вакууме. Получено 13 г (88,4%) 3(5)-(β-окси-β-метилпропил)пиразола с т. кип. 126° при 2,5 мм в виде бесцветной густой массы, которая при стоянии кристаллизуется; т. кип. $85\text{--}86^\circ$ (из бензола). Найдено %: N 20,16, 20,04. $C_7H_{12}N_2O$. Вычислено %: N 19,97.

Щелочное расщепление пиразола (IV, $R=H$, $R'=C(CH_3)_2OH$). В колбу для перегонки поместили 7,9 г 3-(β-окси-β-метилпропил)пиразола и 0,7 г порошкообразного едкого кали; расщепление проводили при температуре $240\text{--}250^\circ$ в токе азота; отогнанный ацетон выделяли в виде динитрофенилгидразона (т. пл. $125\text{--}126,5^\circ$). При перегонке остатка в вакууме получено 2,8 г (68,9%) 3(5)-метилпиразола в виде бесцветной жидкости с т. кип. $78\text{--}80^\circ$ при 4 мм; n_D^{20} 1,4959; d_4^{20} 1,0188. Пикрат плавился при 143° (из воды) и не давал депрессии с заведомым образцом. Найдено %: N 22,31. $C_{10}H_9N_5O_7$. Вычислено %: N 22,42.

3(5)-(Оксиметил)-5(3)-(β-оксиэтил)пиразол (IV, $R=R'=CH_2OH$). К смеси 3,4 г гексадин-2,4-диола-1,6 в 30 мл метанола при перемешивании по каплям прибавляли 5 г гидразингидрата (наблюдается экзотермическая реакция), после чего смесь нагревали до кипения в течение 6 часов. После удаления непрореагировавших ве-

ществ остаток перегнали в вакууме. Получено 3,5 г (79,9%) 3(5)-(оксиметил)-5(3)(β-оксизтил)пиразола с т. кип. 230° при 7—8 мм в виде очень вязкого бесцветного масла; n_D^{20} 1,5400. Найдено %: N 19,71, 20,00. $C_8H_{11}N_2O_2$. Вычислено %: N 19,55.

3(5)-(α-Окси-α-метилэтил)-5(3)-(β-окси-β-метилпропил)пиразол (IV, R=R'=C(CH₃)₂OH). Смесь 8,5 г 2,7-диметиллоктадин-3,5-диола-2,7, 6 г гидразингидрата нагревали с обратным холодильником на масляной бане при 100—110° в течение 10 часов. После удаления непрореагировавших продуктов остаток перегнали в вакууме. Получено 8,5 г (93,3%) 3(5)-(α-окси-α-метилэтил)-5(3)-(β-окси-β-метилпропил)пиразола в виде бесцветной вязкой массы, которая при стоянии кристаллизуется; т. пл. 131—132° (из смеси бензол—этанол). Найдено %: N 14,59, 14,31. $C_{10}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: N 14,32.

ԱԶՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈՒԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

VIII. ՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ ՀԻՐԱԶԻՆԻ ՀԵՏ ԴԻԱՑԵՏԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱԿՐ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Յ. Բ. ՄԻՏԱՐԺՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված են դիացետիլենային միացությունների հետ հիդրազին-հիդրատի ռեակցիան և ստացված նյութերի կառուցվածքը:

Ցույց է տրված, որ ինչպես դիացետիլենը, այնպես էլ նրա մեկտեղակալված ածանցյալը՝ 5-մեթիլհեքսադիին-1,5-օլ-5-ը, և երկտեղակալված ածանցյալները՝ դիֆենիլդիացետիլենը, հեքսադիին-2,4-դիոլ-1,6-ը, 2,7-դիմեթիլօկտադիին-3,5-դիոլ-2,7-ը հիդրազին-հիդրատի հետ կոնդենսելիս առաջանում են 3- և 5-տեղակալված պիրազոլներ, որոնց կառուցվածքը հաստատվել է քիմիական փոխարկումներով և սպեկտրալ եղանակով:

3,5-Տեղակալված պիրազոլների առաջացման ռեակցիան, կախված էլանյութ դիացետիլենային միացության կառուցվածքից ընթանում է սենյակային չեքմաստիճանում կամ տաքացման պայմաններում:

Առաջարկված է ռեակցիայի մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. „Гетероциклические соединения“, под ред. Р. Эльдерфильда, т. 5, ИЛ, Москва, 1961, стр. 43.
2. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Арм. хим. ж., 21, 998 (1968).
3. F. Wohlman, H. Vlehe, Ber., 88, 1017 (1955). М. Ф. Шостаковский, А. В. Багданова, Г. К. Красильникова, Усп. хим., 28, 1052 (1959).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян, Л. В. Оганова, ЖОРХ, 1, 37 (1965). М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ЖОРХ, 30, 75 (1960); Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 794; 1959, 1690. Б. П. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2345.
5. K. Auwers, W. Kohlaas, Lieb. Ann., 437, 41 (1924); L. Knorr, J. Macdonald, Lieb. Ann., 279, 222 (1894).
6. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 21, 109 (1955).
7. G. Bllow, H. Grotowsky, Ber., 34, 1485 (1901).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРА- И ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНТИОНОВ-2

Р. М. ХАЧАТРЯН, С. К. ПИРЕНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило I VIII 1969

Показано, что при взаимодействии β -метоксизтил- β' -изотиоцианкетон β с аммиаком и первичными аминами в присутствии минеральных кислот образуются новые замещенные тетрагидро- и гексагидропиримидинтионы-2. В случае бензиламина получают производные тиомочевины.

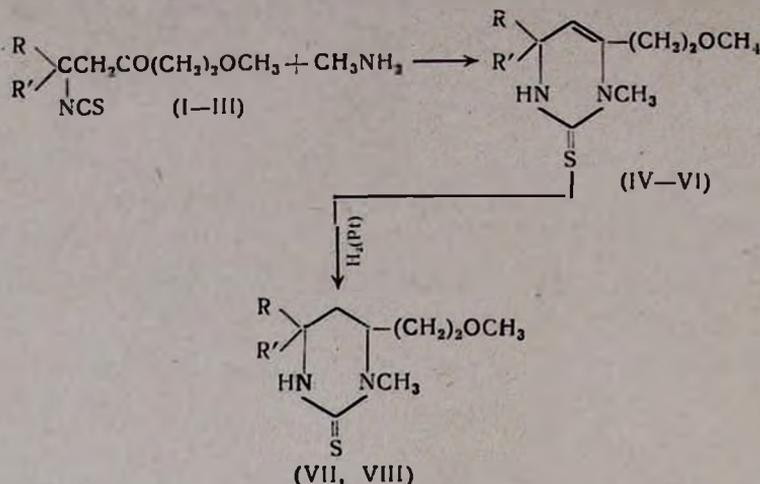
Табл. 3, библиографические ссылки 4.

Известно, что при кипячении 2-метил-2-изотиоцианпентанона-4 с различными первичными аминами в присутствии соляной или серной кислот получают 2-меркаптодигидропиримидины [1].

Унковский и сотрудники [2, 3] в тех же условиях, но при комнатной температуре, из изотиоцианкетон β получили замещенные 4-оксогексагидропиримидинтионы-2 и оксикалтиомочевины. Авторы исследовали ИК спектры этих соединений и показали, что в кристаллическом состоянии они присутствуют в циклической оксиформе и являются тионами. В растворе существует динамическое равновесие между оксипиримидиновой и оксикалтиомочевинной формами [3].

Ранее нами было установлено, что α , β -непредельные кетоны и отвечающие им β -алкоксикетоны в присутствии минеральных кислот присоединяют роданистый водород с образованием соответствующих изотиоцианкетон β [4].

В настоящей работе показано, что вышеуказанные β -изотиоциан- β' -метоксикетоны в присутствии каталитических количеств минеральных кислот также присоединяют аммиак и первичные амины. Продукты присоединения в условиях опыта циклизуются с образованием замещенных тетрагидро- и гексагидропиримидинтионов-2. При взаимодействии 2-метил-2-изотиоциан-6-метоксигексанона-4 (I), 3-метил-3-изотиоциан-7-метоксигептанона-5 (II) и 1,1-пентаметил-1-изотиоциан-5-метокси-пентанона-3 (III) с 25%-ным водным раствором метиламина в присутствии соляной кислоты образуются соответствующие тетрагидропиримидинтионы-2 (IV—VI).

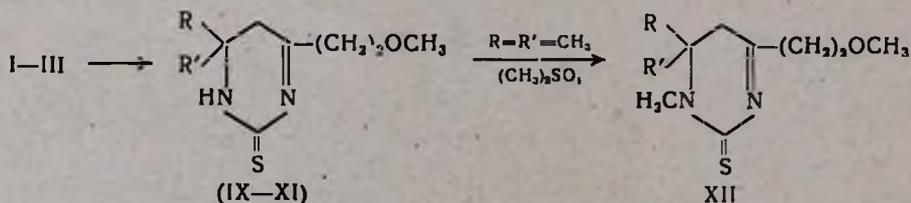


I, IV, VII, R=R'=CH₃; II, V, VIII, R=CH₃, R'=C₂H₅;

III—VI, R и R' = пентаметилен.

Строение соединений IV—VI доказано спектральным анализом и химическим путем. В ИК спектрах этих соединений обнаружены полосы поглощения валентных колебаний тионной группы в пределах 1050—1100 см⁻¹, амидных групп в пределах 1450—1500 см⁻¹ (деформационного колебания связи NH) и 1350 см⁻¹ (N-амидная), что свидетельствует о тиаамидной (тиоуреидной) структуре этих соединений. В них обнаружены также частоты двойной связи (1660 см⁻¹) и эфирной группы (1070—1150 см⁻¹). Полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям меркапто группы (2500—2600 см⁻¹), во всех полученных пиримидинах совершенно отсутствует.

Гидрированием соединений IV и V с Pt-катализатором получены соответствующие гексагидропиримидинтионы-2 (VII и VIII). В ИК спектрах этих соединений отсутствуют полосы поглощения двойной связи. При взаимодействии изотиоцианкетонов I—III с 25%-ным аммиаком в присутствии серной кислоты при 95° образуются соответствующие тетрагидропиримидинтионы-2 (IX—XI).

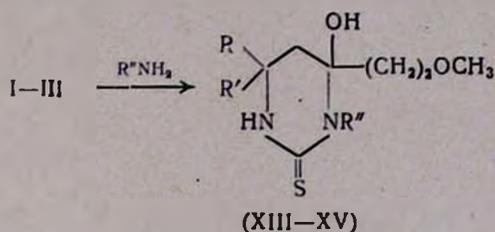


IX, R=R'=CH₃; X, R=CH₃, R'=C₂H₅; XI, R и R' = пентаметилен.

В ИК спектрах соединений IX—XI, кроме полос поглощения эфирной, амидной и тионной групп, обнаружены также полосы поглощения —N=C-группы в области 1650 см⁻¹. Алкилированием соедине-

ния IX диметилсульфатом в присутствии пиридина получен XII. Элементарный анализ алкилированного продукта XII показывает, что имеет место моноалкилирование.

При взаимодействии изотиоцианкетонов I—III с анилином и I и II с этиламино реакция идет в сторону образования замещенных гексагидропиридинтионов-2 (XIII—XV).

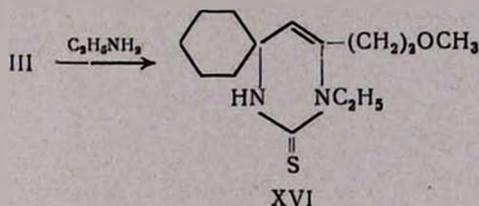


XIIIa, R=R'=CH₃, R''=C₆H₅; XIIIб, R=R'=CH₃, R''=C₆H₅;

XIVa, R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=C₂H₅; XIVб, R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=C₆H₅;

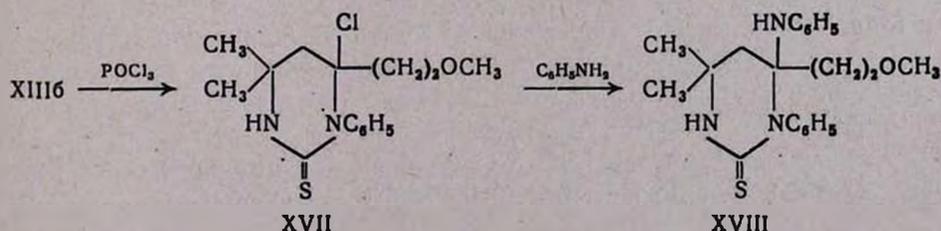
XV, R и R'=пентаметилен, R''=C₆H₅.

Однако изотиоцианкетон III с этиламино образует тетрагидропиридинтион-2 (XVI).

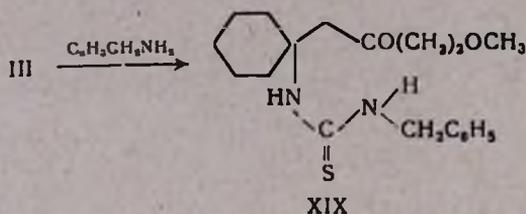


В ИК спектре соединения XVI отсутствует полоса поглощения гидроксильной группы, вместо которой появляется полоса поглощения двойной связи (1650 см⁻¹).

Строение гексагидропиридинтионов-2 (XIII—XV) доказано спектральным анализом и химическим путем. В ИК спектрах этих соединений обнаружены полосы поглощения амидной, эфирной и тионной групп, а также гидроксильной группы в области (3400—3450 см⁻¹), что совпадает с литературными данными [3]. На примере соединения XIIIб гидроксильная группа замещена на атом хлора хлорированием POCl₃ в пиридине. Полученный хлорид XVII взаимодействием с анилином превращен в соответствующее аминопроизводное XVIII.



В случае кетона III, когда в качестве первичного амина берется бензиламин, продуктом реакции является соответствующее производное тиомочевины XIX, которое нам не удалось подвергнуть циклизации и превратить в ожидаемый гексагидро- или тетрагидропиримидинтион-2; соединение XIX получается в виде масла и при перегонке осмоляется. Оно охарактеризовано в виде 2,4-динитрофенилгидразона.



Согласно вышеизложенному, первым актом взаимодействия аммиака и первичных аминов с изотиоцианкетонами является присоединение амина на изотиоциановой группе с образованием производных тиомочевины. Последние в условиях опыта подвергаются циклизации с образованием соответствующих гексагидрооксипиримидинтионов-2 (XIII—XV), дегидратацией которых могут образоваться тетрагидропиримидинтионы-2. Отщепление воды от гексагидрооксипиримидинтионов-2 протекает с образованием C=N или C=C связи.

Экспериментальная часть

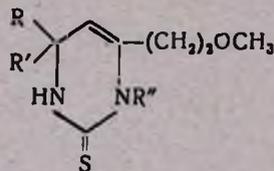
1,4,4-Триалкил-6-метоксиэтил-1,2,3,4-тетрагидропиримидинтионы-2 (IV). Смесь 5,3 г (0,026 моля) кетона I, 3,2 г (0,026 моля) 25%-ного метиламина и 4 мл концентрированной соляной кислоты перемешивалась при 0° в течение 5 часов. Выпадали кристаллы.

В случае синтеза V, VI, XVI образовывалось маслообразное вещество, которое экстрагировалось эфиром; после удаления эфира к остатку добавлялось небольшое количество серной кислоты и перемешивалось в течение нескольких часов при 75—80°. При разбавлении реакционной смеси ледяной водой выпадали кристаллы. Полученные кристаллы отфильтровывались и многократно промывались водой. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

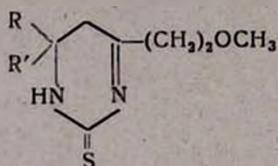
1,4,4-Триалкил-6-метоксиэтилгексагидропиримидинтионы-2. Гидрированием 0,2 г пиримидинтиона-2 (IV) над Pt-катализатором в уксусной кислоте получено 0,1 г (49,55%) 1,4,4-триметил-6-метоксиэтилгексагидропиримидинтиона-2 (VII), который перекристаллизовывался из воды; т. пл. 62—63° (разл.). Аналогично из 0,3 г пиримидинтиона-2 (V) получено 0,2 г (60,07%) 1,4-диметил-4-этил-6-метоксиэтилгексагидропиримидинтиона-2 (VIII); перекристаллизовано из водного раствора этилового спирта; т. пл. 104—105° (разл.).

4,4-Диметил-6-метоксиэтил-2,3,4,5-тетрагидропиримидинтион-2 (IX). Смесь 5,3 г (0,026 моля) кетона I, 28 мл 25%-ной гидроокиси аммония и

Таблица 1



R	R'	R''	Температура реакции, °C	Выход, %	Т. пл., °C	Растворитель для перекристаллизации	Молекулярная формула	Анализ, %							
								найдено				вычислено			
								C	H	N	S	C	H	N	S
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	60,28	90—92	вода	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ OS	56,30	8,40	13,40	15,20	56,07	8,41	13,08	14,95
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	40	79,41	149—151 (разл.)	спирт—вода	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ OS	57,27	8,71	12,38	14,31	57,89	8,77	12,28	14,03
Пентаметилен		CH ₃	20	36,66	239—241 (разл.)	спирт	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ OS	60,94	8,76	10,92	13,09	61,42	8,66	11,02	12,59
Пентаметилен		C ₂ H ₅	70	44,50	124—126 (разл.)	спирт	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ OS	63,00	9,15	10,53	—	62,68	8,95	10,44	—



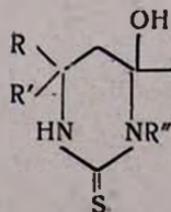
R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Растворитель для перекристаллизации	Молекулярная формула	Анализ, %					
						найденно			вычислено		
						С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	CH ₃	79,65	121—123 (разл.)	спирт—вода	C ₉ H ₁₆ N ₂ OS	54,25	7,86	14,04	54,00	8,00	14,00
CH ₃	C ₂ H ₅	84,38	236—237	спирт—ацетон	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ OS	55,61	8,32	12,78	56,07	8,41	13,08
	Пентаметилен	21,52	113—114	эфир	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ OS	59,89	8,50	11,76	60,00	8,33	11,66

0,3 мл 5 н серной кислоты кипятилась при 95° в течение 5 часов при постоянном перемешивании. Реакционная смесь обрабатывалась аналогично вышеописанному. Константы полученных соединений приведены в таблице 2.

Метилирование 4,4-диметил-6-метоксиэтил-2,3,4,5-тетрагидропиримидинтиона-2 (IX). К смеси 2 г (0,01 моля) пиримидинтиона-2 (IX) и 1,2 г гидроокиси калия в 7,2 мл воды при 40° по каплям добавлено 2,1 г (0,016 моля) диметилсульфата. Смесь перемешивалась при 85° в течение 5 часов. После охлаждения реакционной смеси выпавшая кристаллическая масса отфильтрована, промыта многократно водой и высушена в вакуум-эксикаторе. Получено 1,7 г (79,44%) 3,4,4-триметил-6-метоксиэтил-2,3,4,5-тетрагидропиримидинтиона-2 (XII). Т. пл. 162—163° (вода — этиловый спирт, 2:1) (разл.). Найдено %: С 55,87; Н 8,24; N 12,89, C₁₀H₁₈N₂OS. Вычислено %: С 56,07; Н 8,41; N 13,08.

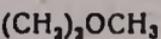
1-Этил-4,4-диметил-6-метоксиэтил-6-оксигексагидропиримидинтион-2 (XIIIa). Смесь 6 г (0,03 моля) кетона I, 12 г 16%-ного этиламина и 15 мл концентрированной соляной кислоты перемешивалась при комнатной температуре в течение 3 часов; выпавшие кристаллы отфильтрованы, многократно промыты холодной водой и ацетоном и высушены. Аналогично получены соединения XIIIб, XIVa, б и XV. Константы оксигексагидропиримидинтионов-2 приведены в таблице 3.

1-Фенил-4,4-диметил-6-хлор-6-метоксиэтилгексагидропиримидинтион-2 (XVII). Смесь 15 г (0,05 моля) пиримидинтиона-2 (XIIIб), 75 г (0,408 моля) POCl₃ и 1,5 мл пиридина при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 15 часов. Затем удален избыток POCl₃ и остаток обработан ледяной водой таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. Полученный таким образом желтый вязкий продукт после двухдневного стояния при температуре 0° постепенно затвердел. После промывания эфиром и ацетоном получено 8,1 г (50,88%) кристаллического 1-фенил-4,4-диметил-6-хлор-6-метокси-



R	R'	R''	Продолжит. реакции, часы	Выход, %	Т. пл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	3	68,12	115—116	ацетон
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	10	48,65	77—78	эфир—ацетон
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	15	93,06	146—147	спирт—вода
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	25	79,82	126—127	спирт—вода
Пентаметилен		C ₆ H ₅	5	33,55	230—231	спирт

Таблица 3



Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	най д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	54,00	8,90	11,56	53,66	8,94	11,38
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	55,28	9,05	11,14	55,38	9,23	10,77
$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	60,85	7,31	9,78	61,22	7,48	9,52
$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	62,95	7,59	9,45	62,33	7,79	9,09
$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	64,50	7,82	8,13	64,47	7,78	8,38

этилгексагидропиримидинтиона-2 (XVII). Т. пл. 167—168° (промыт ацетоном и эфиром) (разл.). Найдено %: Cl 11,00. $C_{15}H_{21}N_2S$ OCl. Вычислено %: Cl 11,36.

1-Фенил-4,4-диметил-6-фениламино-6-метоксиэтилгексагидропиримидинтион-2 (XVIII). Смесь 2,5 г (0,008 моля) хлорпиримидинтиона-2 (XVII) и 1,4 г (0,015 моля) анилина перемешивалась при 40° в течение 30 минут, после чего реакционная смесь охлаждена до комнатной температуры. К смеси прибавлено 10 мл этилового спирта. Выпавший осадок отфильтрован, многократно промыт водой и спиртом и высушен. Получено 1,6 г (54, 20%) пиримидинтиона-2 (XVIII). Т. пл. 173—175° (из этилового спирта). Найдено %: C 67,67; H 7,28; N 11,46; $C_{21}H_{27}N_3OS$. Вычислено %: C 68,29; H 7,32; N 11,38.

1-Бензил-3-(1,1-пентаметилен-3-кето-5-метоксиамил-2-тиомочевина (XIX). Смесь 3,2 г (0,0132 моля) кетона (III), 1,6 г (0,015 моля) бензиламина, 4 мл воды и 0,05 мл концентрированной серной кислоты перемешивалась при 75—80° в течение 7 часов. Получено темно-коричневое масло, после декантации и сушки весившее 3,5 г (75,76%). Охарактеризовано в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 234—235° (из ацетона). Найдено %: C 56, 87; H 6,19; N 16,00; $C_{25}H_{32}N_6O_5S$. Вычислено %: C 56,81, H 6,06; N 15,91. Остальные кетоны (I, II) с бензиламино ведут себя аналогично.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XI. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՏԵՏՐԱ- Լ ՀԵՔՍԱՀԻԴՐՈՊԻՐԻՄԻԴԻՆ-2-ԹԻՈՆՆԵՐԻ ՄԻԹԵԶ

Ռ. Մ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ Ե Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ նախկինում մեր սինթեզված իզոթիոցիանկետոններից 2-մեթիլ-2-իզոթիոցիան-6-մեթօքսի-4-հեքսանոնը (I), 3-մեթիլ-3-իզոթիոցիան-7-մեթօքսի-4-հեպտանոնը (II) և 1,1-պենտամեթիլեն-1-իզոթիոցիան-5-մեթօքսի-3-պենտանոնը (III) մեթիլամինի 25%-անոց ջրային լուծույթի հետ անօրգանական թթոնների ներկայությամբ առաջացնում են համապատասխան (IV—VI) տետրահիդրոպիրիմիդին-2-թիոնները, որոնք Pt-կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս տալիս են VII և VIII հեքսահիդրոպիրիմիդինթիոնները, իսկ 25%-անոց ամոնիումի հիդրօքսիդի հետ հետ առաջանում են IX—XI տետրահիդրոպիրիմիդին-2-թիոնները: IX տետրահիդրոպիրիմիդին-2-թիոնը ազոտի մոտ գտնվող ջրածնի հաշվին ենթարկված է ավիլման, XVI մեթիլածանցյալի գոյացումով: I և II իզոթիոցիանկետոնները 17%-անոց ջրային էթիլամինի հետ, իսկ I—III իզոթիոցիանկետոնները անիլինի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելիս տալիս են համապատասխանաբար XIII ա, XIII 6, XIV ա, XIV 6 և XV օքսիպիրիմիդինթիոնները: III իզոթիոցիանկետոնը 17%-անոց ջրային էթիլամինի հետ նույն պայմաններում առաջացում է XVI տետրահիդրոպիրիմիդին-թիոնը:

Օրսիպիրիմիդինթիոնների կառուցվածքն ապացուցելու նպատակով XIII 6 օրսիպիրիմիդինթիոնը ենթարկված է քլորման և ստացված է համապատասխան XVII քլորիդը, որը անիլինի հետ առաջացնում է XVIII ամինահեքսահիդրոպիրիմիդինթիոնը: Բենզիլամինի դեպքում I—III իզոթիոցիանկետոններն առաջացնում են յուրանման զանգված, որը ըստ երևույթին, թիոմիզանյութի ածանցյալ է: Օղակը փակելու մեր ջանքերն ապարդյուն են անցել (III կետոնից ստացված XIX միացությունը բնութագրվել է նրա 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. A. Mathes, F. D. Stewart, F. Swedish, J. Am. Chem. Soc., 70, 1452 (1948).
R. A. Mathes, J. Am. Chem. Soc., 75, 1747 (1953).
2. Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, М. Г. Зайцева, Проблемы орг. синтеза, Изд. „Наука“, 1965 г., стр. 202.
3. Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. Г. Зайцева, М. М. Донская, ХГС, 1965, 586.
4. Р. М. Хачатрян, С. К. Пиренян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 21, 836 (1968).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИТИЛИНА

А. Л. МНДЖОЯН, Р. Л. АВОЯН и Э. Г. АРУТЮНЯН

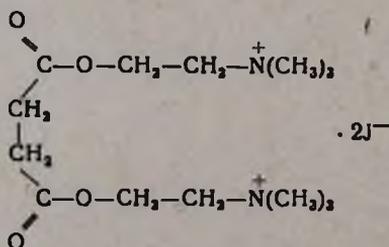
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 26 XII 1969.

В сообщении приведены результаты предварительного рентгеноструктурного анализа дитилина.

За последние годы значительно возрос интерес к структурам молекул, содержащих четвертичные аммониевые группировки. Определены структуры солей холина [1], ацетилхолина [2], мускарина [3] и т. д. и делаются попытки трактовать физиологическую активность соединений в зависимости от строения их молекул [4, 5, 6]. Однако пока нет достаточного материала для установления строго научной связи между структурой молекулы и ее свойствами. Теоретические спекуляции большей частью основываются на предполагаемых данных: из структурных формул молекул делаются выводы об их строении [4], что, мягко говоря, не достаточно надежно, особенно когда речь идет о несопряженных системах.

С целью получения объективных структурных данных о физиологически активных препаратах нами в ИТОХ АН Арм.ССР начаты систематические рентгеноструктурные исследования, у нас же синтезированных моно- и бис-четвертичных аммониевых соединений. В этом сообщении приведены результаты предварительного рентгеноструктурного анализа дитилина.



Дитилин (дийодметилат диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты) является курареподобным препаратом и широко применяется

в хирургической и психиатрической практике в качестве мышечного релаксанта [7].

Из водного раствора этилового спирта дитилин дает прозрачные пластинки или призмы, вытянутые вдоль кристаллографической оси в моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки [8] следующие: $a = 12,79 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 8,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 9,73 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 50' \pm 20'$, $N = 2$, $d_{\text{изм}} = 1,76 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{вмч.}} = 1,798 \text{ г/см}^3$, пр. гр. $P2_1$. Молекулы занимают общее положение.

Таблица

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
J_1^-	-0,234	-0,017	0,415	C_{10}	0,697	0,438	0,268
J_2^-	0,122	0,014	0,140	C_{11}	0,788	0,555	0,245
C_1	0,150	0,525	-0,030	C_{12}	0,940	0,340	0,280
C_2	0,325	0,650	0,020	C_{13}	0,955	0,650	0,285
C_3	0,258	0,540	0,215	C_{14}	0,902	0,560	0,500
C_4	0,313	0,363	0,023	N_1	0,262	0,490	0,048
C_5	0,423	0,335	0,073	N_2	0,910	0,485	0,340
C_6	0,420	0,043	0,115	O_1	0,418	0,238	0,188
C_7	0,500	0,875	0,125	O_2	0,383	0,925	0,150
C_8	0,567	0,800	0,250	O_3	0,450	0,625	0,175
C_9	0,550	0,613	0,300	O_4	0,650	0,538	0,388

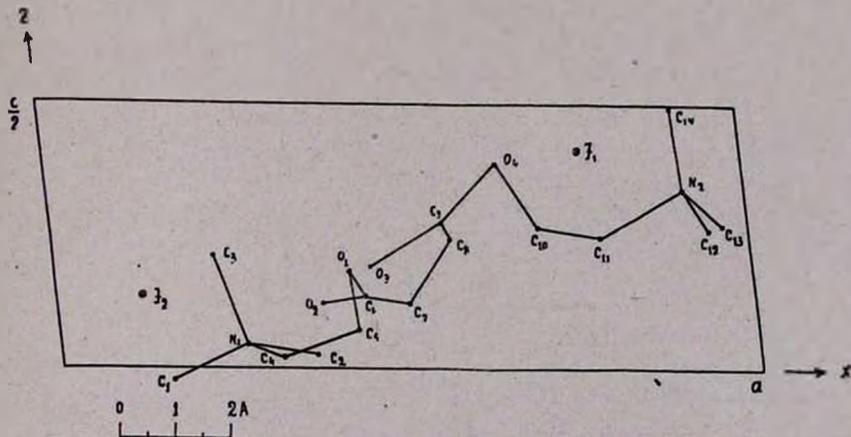


Рис.

Эксперимент структурного анализа проводился на камере типа РГНС на неотфильтрованном медном излучении. При пересчете интенсивностей 630 независимых ненулевых рефлексов в структурные факторы учтены факторы Лоренца и поляризации. Расшифровка проведена обычным методом тяжелого атома. Структура уточнялась последовательными приближениями электронной плотности и методом наимень-

ших квадратов в изотропном приближении тепловых параметров до $R=15,5\%$ ($B=4,6A^2$). Координаты атомов приведены в таблице, а проекция молекулы вдоль оси b — на рисунке. Как видно из рисунка, молекула в кристалле не сохраняет свою собственную симметрию. Структура подлежит дальнейшему уточнению. До представления этого сообщения в редакцию появилась публикация относительно структуры иона сукцинилхолина [9] в трех солях, одна из которых является йодной солью (дитилин). Количественных структурных данных в этом сообщении нет.

Авторы выражают благодарность О. Л. Мнджояну за интерес к структуре дитилина и предоставление препарата для исследования.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. E. Senko, D. H. Templeton, Acta Cryst., 13, 281 (1960).*
2. *F. G. Canepa, P. Pauling, H. Sörum, Nature, 210, 907 (1966).*
3. *F. Jellinek, Acta Cryst., 10, 277 (1957).*
4. *N. V. Khromov-Bortsov, M. F. Michelson, Pharmac. Rev., 18, 3, 1051 (1966).*
5. *F. G. Canepa, Nature, 195, 573 (1962).*
6. *K. Lonsdale, H. J. Milledge, Nature, 206, 407 (1965).*
7. *А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Дитилин и опыт его клинического применения, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1957.*
8. *Р. Л. Авоян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 22, 574 (1969).*
9. *B. Jensen, Acta Cryst., A25, 202 (1969).*

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 III 1969

Исследована реакция алкилглицидилмалоновых эфиров с ацетоном в присутствии эфирата BF_3 , при которой получают замещенные 1,3-диоксоланы.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

В последние годы 1,3-диоксоланы нашли широкое применение как в полимерной [1], так и в синтетической химии. Из эфиров глицидола впервые циклические кетали получены Пономаревым реакцией ацетона с эфирами глицидола в присутствии эфирата фтористого бора [2, 3].

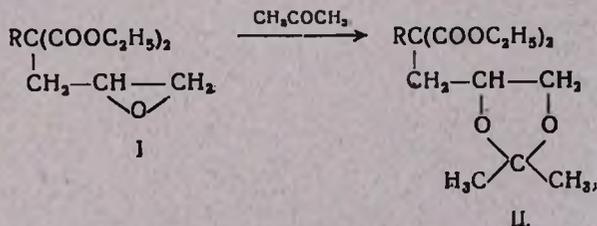
В данной работе описывается взаимодействие полученных нами алкилглицидилмалоновых эфиров (I) с ацетоном в присутствии эфирата BF_3 . Показано, что при этом получают 2,2-диметил-4-(β -алкил- β -ди-харбэтоксиптил)-1,3-диоксоланы (II).

1,3-Диоксоланы этого ряда в литературе не описаны.

Нами установлено, что реакционная способность диэтиловых эфиров алкилглицидилмалоновых кислот в этой реакции возрастает с увеличением молекулярного веса, что, вероятно, обусловлено уменьшением их склонности к полимеризации по катионному механизму.

Структура полученных 1,3-диоксоланов подтверждена спектральными данными. Чистота продуктов определялась тонкослойно-хроматографически.

В ИК спектре соединения I ($R=C_4H_9$) найдены частоты при 1735 см^{-1} , характерные для $C=O$ в сложной эфирной группе, а также частоты при $1200-1240$ и $1070-1090\text{ см}^{-1}$, характерные для $C-O$ в $C-O-C$.



где $R=C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$.

Экспериментальная часть

Взаимодействие бутилглицидилмалонового эфира с ацетоном. В ампулу вливается 4,6 г (0,014 моля) бутилглицидилмалонового эфира, 13 мл ацетона и 0,1 мл эфирата BF_3 . Реакционная смесь оставляется на 48 часов при 20—22°, затем обрабатывается 10 мл насыщенного раствора поташа и экстрагируется эфиром. Эфирные вытяжки высушиваются над безводным серноокислым натрием. После удаления растворителя остаток перегоняется в вакууме.

Физико-химические константы и результаты элементарного анализа соединений II приведены в таблице.

Таблица

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	η_{D}^{20}	d_4^{20}	M_{R}^{D}		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	46,5	120—124/0,5	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$	1,4435	1,0465	80,13	80,50	60,32	60,75	8,64	8,8
C_4H_9	49,4	140—145/1	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_6$	1,4436	1,0284	85,17	85,12	61,23	61,8	9,23	9,09
C_8H_{11}	50,2	145—150/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6$	1,4440	1,0208	89,51	89,74	62,54	62,7	9,68	9,3

ЛИТЕРАТУРА

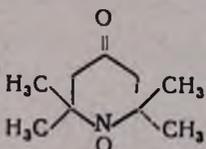
1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, О. Г. Сельская, *Высокомолекулярные соединения*, 10, 270 (1968).
2. Ф. Г. Пономарев, *ДАН СССР*, 108, 648 (1956).
3. Ф. Г. Пономарев, Л. Черкасова, Р. Чернышева, *ЖОХ*, 25, 1753 (1955).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.978

ОБ ОДНОМ НОВОМ СВОЙСТВЕ РАДИКАЛА РОЗАНЦЕВА

Стабильные радикалы Розанцева являются эффективными ингибиторами радикально-цепных реакций, причем они обладают избирательностью: реагируют с радикалами, у которых свободная валентность находится у атома углерода [1]. При изучении реакции персульфата калия с глицерином в качестве ингибитора применялся стабильный радикал

с формулой  и наблюдалось неожиданное для нас

увеличение скорости расходования перекиси. Поэтому нами изучено влияние указанного радикала*) на скорость распада одного персульфата в водных растворах при низких температурах. Результаты опытов при 25° на воздухе приведены в таблице.

Таблица

$(P)_0 = (\dot{R})_0 = 0,02 \text{ моль/л}$

Время, мин	60	120	180	240	300	360
$X \cdot 10^4 \text{ м/л}$ в присутствии \dot{R}	61	92	118	142	149	155
в отсутствии \dot{R}	0	0	0	0	0	0

где X — прореагировавшая часть персульфата.

Как следует из таблицы, персульфат калия в присутствии стабильного радикала Розанцева расходуется с измеримой скоростью даже при 25° на воздухе. Начальная скорость расходования удовлетворяет уравнению:

$$W_0 = k(P_0)(R)_0 \quad (1)$$

Однако дальнейшие исследования [йодометрически и методом ЭПР (применялся ЭПР-2М)] показали, что радикал в ходе реакции не расходует-

* Радикал был синтезирован в Институте химической физики АН ССР под руководством Э. Г. Розанцева.

ся и в конце, когда перекись полностью исчерпывается, концентрация стабильного радикала остается равной начальной. Это говорит о важном свойстве стабильного радикала Розанцева: он способен катализировать распад персульфата калия. Тогда уравнение (1) примет вид:

$$W_0 = k'(P)_0 \quad \text{и} \quad k' = k(\dot{R})_0 \quad (2)$$

Необходимо учесть это обстоятельство при применении радикала Розанцева для определения скорости иницирования радикально-цепных реакций методом ингибирования.

А. Л. САМВЕЛЯН,
Н. М. БЕЙЛЕРЯН,
О. А. ЧАЛТЫКЯН,
Т. Н. ГАСПАРЯН.

Ереванский государственный университет

Поступило 27 XII 1969

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Плюшкин, Автореферат кандидатской диссертации, Москва, 1967 г.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 542.943+546.32+547.551.

О ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОМ
АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ВОДНЫХ
И ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Д. Г. СУКИАСЯН

Ереванский государственный университет

Природа продуктов окисления персульфатом калия дифениламина, анилина, метил- и диметиланилинов установлена методом тонкослойной хроматографии с применением носителя Al_2O_3 , а в качестве растворителя — смесь следующего состава: C_2H_5OH (33,0%), C_6H_6 (21,4%) *изо*- $C_5H_{11}OH$ (21,6%), H_2O (15,4%) и концентрированная H_2SO_4 (8,8%).

Установлено, что продуктами окисления дифениламина в водноэтанольных, воднодиоксановых и водноацетоновых растворах персульфата являются дифенилбензидин и дифенилбензидинвиолет. Продуктом окисления анилина в водноэтанольных растворах персульфата является азобензол; в водных растворах при избытке персульфата образуется анилиновый черный, а при избытке анилина — азобензол и анилиновый черный.

Показано, что в водноацетоновых и водноэтанольных растворах метиланилина продуктами окисления персульфатом являются диметилбензидин и хинон диметилбензидина, а в водноэтанольных растворах диметиланилина — тетраметилбензидин и его хинон — димин.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—1674—70. Деп.
от 23 апреля 1970 г.

Библ. ссылок 8.

Поступило 14.1.1970.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМИСТОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА ТАЛЛИЯ (III) С НЕКОТОРЫМИ ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и В. Ж. АРЦРУНИ

Ереванский государственный университет

Ранее проведенными исследованиями было показано, что хлорталлат-ион взаимодействует с различными тиазиновыми красителями с образованием соответствующих ионных ассоциатов. Полученные экстракты интенсивно окрашены и могут быть использованы для экстракционно-фотометрического определения таллия.

Вместе с тем при отделении таллия от мешающих ионов, а также при окислении таллия (I) в таллий (III) бромом последний присутствует в растворах виде бромталлат-иона. В этой связи представилось интересным выяснить различие реакционной способности $TlBr_4^-$ и $TlCl_4^-$ ионов при их взаимодействии с тиазиновыми красителями. С этой целью изучено взаимодействие бромидного ацидокомплекса таллия с некоторыми тиазиновыми красителями: диметилтионином, триметилтионином, толуидиновым голубым, метиленовым зеленым и метиленовым голубым.

В качестве экстрагента для экстракционного извлечения образующихся соединений $TlBr_4^-$ с исследуемыми красителями наилучшей оказалась бинарная смесь: дихлорэтан-трихлорэтилен (при различном соотношении компонентов).

Найдены оптимальные условия взаимодействия $TlBr_4^-$ аниона с вышеуказанными красителями (кислотность водной фазы, концентрация красителя, число и продолжительность экстракции). Определены пределы подчиняемости основному закону фотометрии.

Кажущиеся молярные коэффициенты светопоглощения экстрактов ассоциатов $TlBr_4^-$ с вышеперечисленными красителями ($\bar{\epsilon} = 80000 - 100000$) обеспечивают значительную спектрофотометрическую чувствительность соответствующих экстракционно-фотометрических методов определения таллия.

Методами изомолярных серий и прямой линии определено стехиометрическое отношение катионов исследуемых красителей к бромидному аниону таллия и изучено влияние посторонних ионов на избирательность экстракции тройных соединений таллия (III) с исследуемыми красителями.

Сопоставление полученных результатов с ранее описанными указывает на отсутствие заметной разницы в поведении исследуемых красителей при замене солянокислой среды бромистоводородной. Однако при почти аналогичной чувствительности избирательность экстракционно-фотометрического определения таллия (III) в виде соединения хлорталлата с триазиновыми красителями, несколько выше.

На основании вышеизложенного разработаны экстракционно-фотометрические методы определения микрограммовых количеств таллия.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—1745—70. Деп.
от 21 мая 1970 г.

Табл. 4, библиограф. ссылок 9.

Поступило 17.VI.1969.

УДК 542.61+546.49.

ЭКСТРАКЦИЯ БРОМИДНОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА РТУТИ (II)
С БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и Н. С. КАРИМЯН

Ереванский государственный университет

Работа посвящена изучению оптимальных условий экстракции бромидного ацидокомплекса ртути (II) с красителем трифенилметанового ряда — бриллиантовым зеленым.

Наилучшие результаты были достигнуты при извлечении тройного соединения бинарной смесью бензол—четырёххлористый углерод в соотношении 1:2. Соединение ртути с красителем извлекается в органическую фазу практически полностью однократной трехминутной экстракцией, а простая соль красителя в этих условиях практически не экстрагируется.

Максимум светопоглощения экстракта наблюдается при $\lambda = 645 \text{ нм}$.

Для выяснения оптимальных условий экстракции изучена зависимость оптической плотности (ОП) экстракта от кислотности водной фазы. Установлено, что оптимальной является кислотность $\text{pH} = 1,1$. Кислотность регулируется добавлением разбавленной бромистоводородной кислоты. Соотношение фаз при экстракции 1:1. Экстракция производится 10 мл экстрагирующей смеси.

Изучение зависимости ОП экстракта от избытка реагента показало, что для количественного извлечения ртути (II) в виде окрашенного соединения в органическую фазу требуется $4,16 \cdot 10^{-5}$ концентрация бриллиантового зеленого в водной фазе.

ОП экстракта полученного соединения остается неизменной в течение 30—40 минут.

Прямолинейная зависимость ОП экстракта от концентрации ртути наблюдается в интервале 0,1—4,5 $\text{мкг Hg}^{2+}/\text{мл}$. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по калибровочному графику, равно $\bar{\epsilon} = 1,15 \cdot 10^5$.

Соотношение компонентов в получающемся соединении определялось тремя независимыми методами: изомольных серий, прямой и сдвига равновесия. Результат определения во всех случаях один и тот же: соотношение компонентов равно 1:1.

Состав извлекаемого в органическую фазу аниона ртути был определен амперометрическим титрованием экстракта образующегося соединения. Результаты показали, что отношение Hg^{2+} -иона к бром-иону в

образующемся соединении равно 1:3. Таким образом, однозарядный катион красителя взаимодействует преимущественно с HgBr_3^- -ионом.

Исследовано влияние некоторых сопутствующих элементов на экстракцию соединения ртути (II) с красителем. Установлено, что ионы Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и SO_4^{2-} практически не мешают определению. Допустимо присутствие в 100 раз превосходящих количеств меди, в 90 раз—кадмия, в 10 раз—свинца и в 6 тыс. раз—магния. В присутствии Tl(III) , Au(III) , Sb(V) и нитратов определение ртути (II) исследуемым красителем не осуществимо.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ
Регистрационный номер—1741—70. Деп.
от 21 мая 1970 г.

Рис. 5, библиограф. ссылки 5.

Поступило 26.I.1970.

ЯДК 542.91+547.314.

СИНТЕЗ 3-АЛКИЛ-5-ВИНИЛ-(α -ОКСИЭТИЛ)-N-(β -ОКСИЭТИЛ) ПИРРОЛИДИНОВ

В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Взаимодействием α -алкил- δ -окси- γ -капролактонов и α -алкил- γ -винилбутиролактонов с этаноламином получены 3-алкил-5-(α -оксиэтил)-N-(β -оксиэтил)пирролидоны и 3-алкил-5-винил-N-(β -оксиэтил)пирролидоны, соответственно. Варьированием условий реакций установлено, что для получения указанных пирролидонов оптимальными условиями являются: соотношение реагентов—лактон : этаноламин 1 : 1,2, предварительное нагревание лактонов (60 — 90°) с последующим действием этаноламина и нагревание смеси от 80 до 120° при перемешивании в течение 6 — 10 часов.

Ацетилированием полученных пирролидинов хлористым ацетилом в присутствии пиридина получены 3-алкил-5-винил-(α -ацетоксиэтил)-N-(β -ацетоксиэтил)пирролидоны, омыление которых спиртовым раствором едкого кали приводит к исходным пирролидонам.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ
Регистрационный номер—1740—70. Деп
от 21 мая 1970 г.

Рис. 8, табл. 1, библиограф. ссылки 2.

Поступило 4.1.1970.

ԸճԳԻԱՅԻՆ ԵՎ ՖԻԳՒԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

- Ն. Մ. Բեյլերյան, Ա. Գ. Խաչատրյան, Հ. Հ. Չալիկյան — Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատով պլոնոլների օքսիդացման կինետիկան և մեխանիզմը II. 45°-ից ցածր ջերմաստիճաններում կալիումի պերսուլֆատ-էթանոլ ռեակցիայի հարուցման ակտի մեխանիզմը 575
- Ա. Ա. Շահինյան, Ն. Ա. Կնիկոսյան — Իոնական պոլիմերացման ընթացքում, պոլիմերացման միջին աստիճանների և պոլիմերների մոլեկուլ-կշռային բաշխման փոփոխության բնույթի վրա հարուցման և փոխանցման տարրական ակտերի ազդեցության մասին 581

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

- Հ. Գ. Բարայան, Վ. Դ. Գալստյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ե. Վ. Գրիգորյան — $CuCl_2 - Na_2SiO_3 - H_2O$ սխտեմի ուսումնասիրությունը 20°C 591
- Վ. Մ. Քսառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Ս. Ռ. Բարխուդարյան — Նոր ռեակցիաներ տանտալի էքստրակցիոն-ֆոտոմեթրիկ որոշման համար 596

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

- Ա. Ք. Բաջայան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Կ. Պ. Բիրամիջյան, Մ. Հ. Իճեկյան — Հետադոտոլոյուններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LXX. Ցիանմեթիլային կամ ամիդամեթիլային խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքում 602
- Գ. Ա. Չուխաչյան, Ժ. Ի. Աբրահամյան, Վ. Գ. Գրիգորյան — Ներկայության և միացությունների կատալիտիկ ակտիվությունը ացետիլենի պոլիմերացման պրոցեսում 608
- Հ. Լ. Մնջոյան, Է. Ռ. Բաղդասարյան — Հետադոտոլոյուններ տեղակալված քացախաթթուների ածանցյալները բնագավառում: XXX. 2-Ալիլօքսիֆենիլիդինգիլիդինգիլ-քացախաթթուների 7-դիէթիլամինապրոպիլային էսթերներ 617

- Ա. Լ. Մնջոյան**, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ռ. Ս. Հովհաննիսյան, Ա. Ս. Հաջիբեկյան — Հետադոտոլոյուններ գուանիդինի ածանցյալների բնագավառում: V. Մի քանի տեղակալված գուանիդիններ՝ որպես հնարավոր հիպոթեզիկ նյութեր 624
- Հ. Ա. Հարոյան, Ք. Ռ. Հովսեփյան, Պ. Ռ. Հակոբյան — Հետադոտոլոյուններ գուանիդինի ածանցյալների բնագավառում: IX. 7-(4-Ալիլօքսիբենզիլմեթիլ-4-ալիլօքսիբենզոյլ)թթուների և մի քանի ուրեթանների սինթեզ 629
- Հ. Ս. Ազարյան, Շ. Հ. Ավետյան, Հ. Ա. Հարոյան — 3-Դիալիլամինաէթիլ-4-ալիլօքսիբենզոյլ)թթուների հիդրազոնահիդրազիներ 638
- Է. Գ. Դարբինյան, Յ. Բ. Միտարջյան, Ս. Գ. Մացոյան — Ազոլների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ: VIII. Պիրազոլների նոր սինթեզ հիդրազիների հետ դիացետիլենային միացությունների կոնդենսումը 640
- Ռ. Մ. Խաչատրյան, Ա. Կ. Փիրեյան, Ս. Հ. Վարդանյան — Չհագեցած միացությունների քիմիա: XXI. Մի քանի տեղակալված տետրա- և հեքսահիդրոպիրիմիդին-2-թիոնների սինթեզ 645

ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԴՈՒՄՆԵՐ

- Ա. Լ. Մնջոյան**, Ռ. Լ. Ավոյան, Է. Գ. Հարությունյան — Դիտրիլների բյուրեղային կառուցվածքը 654
- Է. Գ. Մեսրոպյան, Ջ. Տ. Կարապետյան, Մ. Տ. Դանդայան — Նոր 1,3-դիօքսոլանների սինթեզ 657

ՆՄԱՄԱԿՑՆԵ ԽԱՐԱԳՐՈՒՄՆԵՐ

- Ա. Լ. Սամվելյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Հ. Հ. Չալիկյան, Տ. Ն. Գասպարյան — Ռոգանցեի ռադիկալի մի նոր հատկության մասին 659

Մ. Գ. Գեորգյան, Ն. Ն. Չալիկյան, Ն. Մ. Բելլերյան, Դ. Գ. Սարխայան — Ջրային և ջրօրգանական լուծույթներում արժատիկ ամինների պերօուֆատային օքսիդացման պրոդուկտների մասին	661
Վ. Մ. Թառայան, Ս. Ն. Հովսեփյան, Վ. Ժ. Արծրունի — Մի քանի թիագինային ներկանյութերի հետ թալիում (III)-ի բրոմիդային ացիդակոմպլեքսի փոխադրեցում ռևանսիաները	662
Վ. Մ. Թառայան, Ս. Ն. Հովսեփյան, Ն. Ս. Գարիմյան — Արամանա կանաչի հետ օնդիկ (II) -ի բրոմիդային ացիդակոմպլեքսի առցիտտի էքստրակցումը	664
Վ. Ս. Հարությունյան, Մ. Գ. Չալիկյան, Մ. Տ. Դանդյան — 3-Ալիլ-5-վինիլ-(α -օքսիէթիլ)-N-(β -օքսիէթիլ)պիրրոլիդինների սինթեզ	666

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян — Кинетика и механизм окисления спиртов персульфатом в водных растворах. II. О механизме акта иницирования реакции персульфата калия с этанолом при температурах ниже 45°C	575
А. А. Шагинян, Н. С. Ениколоян — О влиянии элементарных актов иницирования и передачи на характер изменения средних степеней полимеризации и молекулярновесового распределения полимеров в ходе их образования при ионной полимеризации	581

Неорганическая и аналитическая химия

Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян, Е. В. Григорян — Изучение системы $CuCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$ при 20°C	591
В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян — Новые реагенты для экстракционно-фотометрического определения тантала	596

Органическая химия

А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, К. П. Кирамиджян, М. Г. Инджикян — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXX. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих цианметильную или амидометильную группу	602
Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян — Каталитическая активность никель-органических соединений в процессе полимеризации ацетилена	608
О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян — Исследования в области синтеза производных замещенных уксусных кислот. XXX. γ -Диэтиламинопропиловые эфиры α -алкоксифенилциклогексилуксусных кислот	617
А. Л. Мнджоян , В. Г. Африкян, Р. А. Оганесян, А. С. Аджибекян — Исследования в области производных гуанидина. VIII. Некоторые замещенные гуанидины как возможные гипотензивные вещества	624
А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Аюкян — Исследования в области производных гуанидина. IX. Синтез γ -(4-алкоксибензилмеркапто)пропилгуанидинов и некоторых уретанов	629
А. С. Азарян, Ш. А. Аветян, А. А. Ароян — Гидразиды и гидразоногидразиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензойных кислот	635

<i>Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацоян</i> — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. VIII. Новый синтез пиразолов конденсацией диацетиленовых соединений с гидразином	640
<i>Р. М. Хачатрян, С. К. Пиренян, С. А. Вартамян</i> — Химия непредельных соединений. XXI. Синтез некоторых замещенных тетра- и гексагидропиримидинтионов-2	645

Краткие сообщения

А. Л. Миджоян , <i>Р. Л. Авоян, Э. Г. Арутюнян</i> — Кристаллическая структура дитилина	654
<i>Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян</i> — Синтез новых 1,3-диоксоланов	657

Письма в редакцию

<i>А. Л. Самвелян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Т. Н. Гаспарян</i> — Об одном свойстве радикала Розанцева	659
--	-----

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Д. Г. Сукиасян</i> — О продуктах окисления персульфатом ароматических аминов в водных и водноорганических растворах	661
<i>В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арируни</i> — Исследование взаимодействия бромидного ацидокомплекса таллия (III) с некоторыми тиазиновыми красителями	662
<i>В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян</i> — Экстракция бромидного ацидокомплекса ртути (II) с бриллиантовым зеленым	664
<i>В. С. Арутюнян, М. Г. Задинян, М. Т. Дангян</i> — Синтез 3-алкил-5-винил-(α -оксиэтил)-N-(β -оксиэтил)пирролидонов	666

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>N. M. Bellerian, A. G. Khachatryan, H. H. Chaltikian</i> — Kinetics and Mechanism of Alcohol Oxidation by Persulphate in Aqueous Solutions. II. On Initiation Mechanism of Potassium Persulphate Reaction with Ethanol below 45°C	575
<i>A. A. Shahinian, N. S. Yenikopyan</i> — Effect of Elementary Initiation and Transmission Acts on the Characteristics of Changes of Average Degree of Polymerization and Molecular Weight Distribution during Ionic Polymerization	581

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>H. G. Babayan, V. D. Galstian, E. B. Hovannissian, Ye. V. Grigorian</i> — Studies on $\text{CuCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ System at 20°C	591
<i>V. M. Tarayan, E. N. Hovsepyan, S. R. Barkhudarian</i> — New Reagents for Extractive-Photometric Determination of Tantalum	596

Organic Chemistry

- A. T. Babayan, A. A. Grigorian, K. P. Ktramljian, M. H. Injiklan* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXX. Alkaline Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing Cyanomethyl or Amidomethyl Group 602
- G. A. Chukhajian, Zh. I. Abrahamian, V. G. Grigorian* — Catalytic Activity of Organonickel Compounds in Acetylene Polymerization Reaction 608
- H. L. Mnjoyan, E. R. Baghdassarian* — Studies on Synthesis of Substituted Acetic Acid Derivatives. XXX. γ -Diethylaminopropyl α -Alkoxyphenylcyclohexylacetates 617
- A. L. Mnjoyan**, *V. G. Afrikian, R. A. Hovannisian, A. S. Hajlbekian* — Studies on Guanidine Derivatives. VIII. Some Substituted Guanidines as Potential Hypotensive Substances 624
- H. A. Haroyan, T. P. Houseplan, P. R. Hakopian* — Studies on Guanidine Derivatives. IX. Synthesis of γ -(4-Alkoxybenzylmercapto)propylguanidines and some Urethanes 629
- H. S. Asarian, Sh. A. Avettian, H. A. Haroyan* — Hydrazides and Hydrazonohydrazides of 3-Dialkylaminomethyl-4-alkoxybenzoic Acids 635
- E. G. Darbinian, Yu. B. Mltarjian, S. G. Matsoyan* — Synthesis of Azole Derivatives and their Polymers. VIII. New Synthesis of Pyrazoles by Condensation of Diacetylenic Compounds with Hydrazine 640
- R. M. Khachatryan, S. K. Pirentian, S. H. Vartanian* — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXI. Synthesis of some Substituted Tetra- and Hexahydropyrimidinethiones 645

Short Communications

- A. L. Mnjoyan**, *R. L. Avoyan, E. G. Harutyunian* — Crystal Structure of Dilitine 654
- E. G. Mesropian, Z. T. Karapetian, M. T. Danghian* — Synthesis of New 1,3-Dioxolanes 657

Letters to the Editor

- A. L. Samvelian, N. M. Bellerian, H. H. Chaltikian, T. N. Gasparian* — On a New Property of Rosantsev Radical 659

Abstracts of Articles Filed at All-Union Institute of Scientific and Technical Information

- M. G. Gevorkian, H. H. Chaltikian, N. M. Bellerian, D. G. Suklassian* — Products of Persulphate Oxidation of Aromatic Amines in Aqueous and Aqueous-Organic Solutions 661
- V. M. Tarayan, E. N. Houseplan, V. Zh. Artsruni* — Study on the Interaction of Thallium (III) Bromide Acidocomplex with some Thiazine Dye-Substances 662
- V. M. Tarayan, E. N. Houseplan, N. S. Karimian* — Extraction of Mercury (II) Bromide Acidocomplex with Brilliant Green 664
- V. S. Harutyunian, M. G. Zaitinian, M. T. Danghian* — Synthesis of 3-Alkyl-5-vinyl-(α -hydroxyethyl)-N-(β -hydroxyethyl)pyrrolidones 666